

CHEMISCH WEEKBLAD.

ORGAAN VAN DE NEDERLANDSCHE CHEMISCHE VEREENIGING.

No. 37.

15 September 1917.

14e Jrg.

INHOUD: Mededeelingen van het Algemeen Bestuur der Nederlandsche Chemische Vereeniging. — Mededeeling van den Redacteur. — Prof. Dr. A. SMITS, Electromotorische evenwichten en de verschijnselen van polarisatie en passiviteit. — Boekaankondiging. — Personalía, vacatures, industriële mededeelingen, enz. — Vraag en aanbod. — Ingekomen verhandeling. — Correspondentie.

Mededeelingen van het Algemeen Bestuur der Nederlandsche Chemische Vereeniging.

Candidaat-lid:

G. VAN DEN HOONAARD, dir. der N. V. Expl. Mij. der Chem. Industrie „Amsterdam” te IJmuiden en dir. der N. V. Oliefabriek „Noordzee” te Beverwijk, Schoterweg 2a, Haarlem.
voorgedragen door Dr. P. J. MONTAGNE en Dr. W. P. JORISSEN.

Aangenomen als lid:

Dr. N. GOSLINGS, bacterioloog-scheikundige aan JURGENS' Vereenigde Fabrieken te Nijmegen, Berg en Dalsche weg 104, Nijmegen.

Adresveranderingen:

J. VAN DER EERDEN, scheik. ing., Goltziussingel 49, Venlo.
G. D. E. EVERSMAAN, scheik. ing., Elektro-techn.fabriek firma L. v. D. HOORN, Maliebaan, Utrecht; Vondelkade 28, Utrecht.
Mej. J. TROMP, asse. T. H., Oude Delft 186, Delft.
T. M. HENDRIKSZ, Waldecklaan 20, Hilversum.
W. F. HOUTMAN, mil. apoth. 2e kl., Linnaeusstraat 49b, Amsterdam.

Dr. P. J. MONTAGNE, *Secretaris*,
Schelpenkade 46, Leiden.

Mededeeling van den Redacteur.

Leden der Ned. Chem. Ver. wordt verzocht adresveranderingen te zenden aan den secr. der Ver., Dr. P. J. MONTAGNE, Schelpenkade 46, Leiden; abonné's gelieven zich te wenden tot den uitgever van het Chem. Weekbl., den Heer D. B. CENTEN, 115 O. Z. Voorburgwal, Amsterdam.

Ondergeteekende kan adresveranderingen niet in ontvangst nemen.

W. P. JORISSEN.

ELECTROMOTORISCHE EVENWICHTEN EN DE VERSCIJNSELEN VAN POLARISATIE EN PASSIVITEIT

DOOR

A. SMITS.¹⁾

1. Het electromotorisch evenwicht metaal-electrolyt.

Ter bespreking van het electromotorische evenwicht zullen wij een concreet voorbeeld nemen, en onderstellen, dat *zink* wordt gedompeld in zuiver water. De ongeladen zinkatomen gaan dan in oplossing, totdat een verzadigingsevenwicht is ingetreden, hetgeen daardoor is gekarakteriseerd, dat per sec. evenveel metaalatomen uit het metaal in oplossing gaan, als uit de oplossing op het metaal neerslaan. Dit heterogene, niet-electrische, evenwicht geven wij aan door het symbool



Nu zou men kunnen meenen, dat een gelijksoortig *verzadigings-evenwicht* is te verwachten bij de metaalionen en de electronen, doch hier ligt het geval iets anders en wel, omdat wij hier met electrisch geladen deeltjes te doen hebben, die een verschillende oplosbaarheid bezitten. Zoo is b.v. de oplosbaarheid van de Zn-ionen véél grooter dan die der electronen, en dit brengt juist iets bijzonders met zich mede.

Stel dat de metaal-ionen aanvankelijk *alleen* in oplossing gingen, dan zou de electrolyt positief, en het metaal negatief electrisch geladen worden. De positieve lading van den electrolyt zou dan een aantrekkende werking uitoefenen op de electronen in het metaal, en de negatieve lading van het metaal zou een afstootende werking uitoefenen op het electron in het metaal, waardoor het electron dus eveneens in oplossing zou worden gedreven. Het resultaat van deze overweging is dus dit, dat de zink-ionen en electronen aanvankelijk in gelijke mate in oplossing zullen gaan. Nu gebeurt er niets bijzonders, vóórdat het minst oplosbare electrische bestanddeel, dat is

¹⁾ De inhoud van deze verhandeling is in hoofdzaak reeds vroeger door mij in samenwerking met Dr. A. H. W. ATEN (Zeitschr. f. physik. Chem. **92**, 1 (1916) en met den heer C. A. LOBRY DE BRUYN. Versl. Kon. Akad. v. Wetensch. **24**, 745 (1915) gepubliceerd.

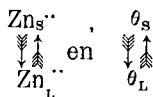
hier het electron, zijn verzadigingsconcentrie heeft bereikt. Is dit moment ingetreden, dan hebben echter de Zn-ionen hun verzadigingsconcentratie nog niet bereikt, en gaan dus op dit oogenblik nog in oplossing. Dit heeft tengevolge, dat de electrolyt positief geladen wordt en het metaal negatief, waardoor op de ionen in de oplossing een aantrekkende werking wordt uitgeoefend.

Wanneer de metaalionen hun verzadigingsconcentratie konden bereiken, dan zouden er, *zonder dat een bijzondere kracht werkzaam was*, per sec. evenveel ionen uit het metaal in de oplossing als omgekeerd gaan.

Deze verzadiging kan echter door de negatieve lading van het metaal, welke op een gegeven moment het verder in oplossing gaan van de ionen verhindert, niet optreden, maar toch zal nu, *juist door het bestaan van deze aantrekkingskracht* het punt worden bereikt, waarop, per sec., evenveel metaalionen in den electrolyt gaan als omgekeerd, niettegenstaande de electrolyt nog *onverzadigd* is t. o. v. de metaalionen.

Wat nu de electronen aangaat, is het duidelijk, dat de positieve lading van den electrolyt haar invloed uitoefent op de electronen in het metaal. Deze positieve lading van den electrolyt bewerkt natuurlijk, dat op 't oogenblik, dat de electronen in den electrolyt hun verzadigingsconcentratie hebben bereikt, toch nog eenige electronen in oplossing gaan, waardoor de oplossing *oververzadigd* aan electronen wordt. Dit proces gaat voort, totdat het punt is bereikt, waarop per sec. evenveel electronen uit het metaal in de oplossing gaan als omgekeerd uit de oplossing op het metaal neerslaan. Dit moment treedt hier op onder den invloed der elektrische kracht, en wel bij een zekere oververzadiging van de oplossing aan electronen.

Er ontstaan dus ook tusschen de metaalionen en de electronen in het metaal en in den electrolyt heterogene evenwichten, die wij zullen aangeven door:



en die, omdat zij gepaard gaan met een potentiaal-verschil, *electromotorische evenwichten* genoemd moeten worden.

2. De potentiaalsprong thermodynamisch beschouwd.

Wij zullen nu deze electromotorische evenwichten van den thermodynamischen kant bekijken.

Stel nu dat de elektrische potentiaal van het metaal is V_s en die van den electrolyt V_L , dan zal de moleculaire elektrische potentiaal van het metaal-ion in het metaal zijn $\nu F V_s$ en in den electrolyt $\nu F V_L$, en nu zal dus bij evenwicht moeten worden voldaan aan de betrekking:

$$\left(\mu_{M_s^\nu}\right)_{\Delta=0} + \nu F V_s = \left(\mu_{M_L^\nu}\right)_{\Delta=0} + \nu F V_L \quad . . . \quad (4)$$

waaruit volgt.

$$V_s - V_L = - \frac{\left(\mu_{M_s^\nu}\right)_{\Delta=0} - \left(\mu_{M_L^\nu}\right)_{\Delta=0}}{\nu F} \quad . . . \quad (5)$$

of wanneer wij $V_s - V_L = \Delta$ stellen en den index $\Delta=0$ weglaten

$$\Delta = - \frac{\mu_{M_s^\nu} - \mu_{M_L^\nu}}{\nu F} \quad . . . \quad (6)$$

Bij beschouwing van het electronenevenwicht krijgt men

$$\left(\mu_{\theta_s}\right)_{\Delta=0} - F V_s = \left(\mu_{\theta_L}\right)_{\Delta=0} - F V_L \quad . . . \quad (7)$$

of
$$\Delta = \frac{\mu_{\theta_s} - \mu_{\theta_L}}{F} \quad . . . \quad (8)$$

Nu was het doel formules af te leiden voor den potentiaalsprong, waarin niet alleen voorkomt de metaalionen-, resp. electronen concentratie in den electrolyt, maar ook de concentratie van deze bestanddeelen in het metaal, en daarom is nu een splitsing van den mol. thermodyn. potentiaal in een concentratie-vrijen term en in een concentratie-lid, n.l. deze:

$$\mu = \mu' + RT \ln C \quad . . . \quad (9)$$

toegepast, zoowel op het metaalion resp. electron in den electrolyt als op het metaalion resp. electron in het metaal.

Wij krijgen dan

$$\Delta = - \frac{\mu'_{M_s^\nu} - \mu'_{M_L^\nu} + RT \ln (M_s^\nu) - RT \ln (M_L^\nu)}{\nu F} \quad . . . \quad (10)$$

Stellen wij nu

$$\mu'_{M_s^\nu} - \mu'_{M_L^\nu} = RT \ln K'_{M^\nu} \quad . . . \quad (11)$$

dan komt er

$$\Delta = - \frac{RT}{\nu F} \ln \frac{K'_{M^\nu} (M_s^\nu)}{(M_L^\nu)} \quad . . . \quad (12)$$

en op dezelfde wijze krijgen wij uit de electronen-verg. (8)

$$\Delta = \frac{RT}{F} \ln \frac{K'_\theta (\theta_s)}{(\theta_L)} \quad . . . \quad (13)$$

Nu bezitten de producten $K'_{M^{\nu}} (M_s^{\nu})$ en $K'_{\theta} (\theta_s)$ een zéér eenvoudige physische beteekenis.

Wij zien n.l. dat wanneer

$$\Delta = 0$$

in welk geval zooals wij gezien hebben

$$\left(\mu_{M_s^{\nu}} \right)_{\Delta=0} = \left(\mu_{M_L^{\nu}} \right)_{\Delta=0}$$

en dus verzadigingsevenwicht heerscht,

$$K'_{M^{\nu}} (M_s^{\nu}) = (M_L^{\nu}),$$

waaruit dus volgt, dat $K'_{M^{\nu}} (M_s^{\nu})$ de *verzadigingsconcentratie* der metaalionen in den electrolyt voorstelt, dus de concentratie, die de metaalionen in den electrolyt zouden bereiken, wanneer bij het in oplossing gaan van het metaalion geen potentiaalverschil optrad.

Op dezelfde wijze vinden wij, dat $K'_{\theta} (\theta_s)$ de verzadigingsconcentratie der electronen is.

Zoo hebben wij hier dus twee vergelijkingen voor den potentiaalsprong, waarvan de eerste overeenkomt met die van NERNST,

$$\Delta = - \frac{RT}{\nu F} \ln \frac{P}{c}$$

met dit verschil, dat bij ons, in plaats van P , de „Lösungstension”, het product $K'_{M^{\nu}} (M_s^{\nu})$, staat, welke grootheid de metaalionen-concentratie in het metaal bevat en de beteekenis heeft van een verzadigingsconcentratie.

Wij kunnen voor het product $K'_{M^{\nu}} (M_s^{\nu})$ schrijven $K_{M^{\nu}}$ en voor $K'_{\theta} (\theta_s)$, K_{θ} .

Voor zink krijgen wij dan

$$\Delta = - \frac{RT}{2F} \ln \frac{K_{Zn^{++}}}{(Zn_L^{++})} \quad (14)^1$$

en

$$\Delta = \frac{RT}{F} \ln \frac{K_{\theta}}{(\theta_L)} \quad (15)$$

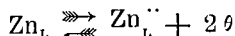
$K_{Zn^{++}}$ is zéér groot, veel grooter dan de grootst bereikbare Zn -ionenconcentratie, vandaar, dat Δ hier steeds negatief is, maar natuurlijk kleiner negatief naarmate (Zn_L) grooter is.

Dat Δ bij Zn altijd negatief is, dus niet door *nul* gaat, zegt ons, dat

¹⁾ VAN LAAR heeft het eerst deze vergelijking langs de hier besproken weg afgeleid; hij beschouwde echter niet de ionen in het metaal, en paste de splitsing van den mol. therm. pot. dan ook alleen toe op de ionen in den electrolyt, vandaar dat hij niet kwam tot verg. (12) maar wel tot (14). (Lehrbuch der theoretischen Elektrochemie 1907).

de electrolyt altijd *onverzadigd* is aan Zn-ionen en *oververzadigd* aan electronen, dus $(\theta)_L$ is altijd een *oververzadigingsconc.* zoodat $(\theta)_L$ altijd $> K_\theta$, in welk geval de electronenverg. ons zegt, dat Δ *negatief* is.

Verder weten wij, dat volgens de evenwichtsvergelijking



de electronenconcentratie kleiner wordt, naarmate de zink-ionenconcentratie stijgt, waaruit dus in verband met verg. (15) volgt, dat de potentiaalsprong minder negatief wordt wanneer (Zn_L) toeneemt.

3. Invoering van het oplosbaarheidsproduct van een metaal en van het oplosbaarheidsquotient van een niet-metaal in de vergelijking voor den potentiaalsprong.

Om het oplosbaarheidsproduct van een metaal in te voeren in de vergelijking voor den potentiaalsprong, schrijven wij in plaats van de vergelijking

$$\Delta = \frac{\mu_{\theta_s} - \mu_L}{F}$$

$$\Delta = \frac{\nu\mu_{\theta_s} - \nu\mu_{\theta_L} - \mu_{M_L^{\nu\cdot}} + \mu_{M_L^{\nu\cdot}}}{\nu F} \dots \dots \dots (16)$$

Passen wij nu de splitsing $\mu = \mu' + RT \ln C$. toe op de ionen en electronen in de vloeistof, kan krijgen wij:

$$\Delta = \frac{\mu_{\theta_s}}{F} - \frac{\mu_{\theta_L}}{F} + \frac{RT}{\nu F} \ln (M_L^{\nu\cdot}) - \frac{RT}{\nu F} \ln (M_L^{\nu\cdot}) (\theta_L)^{\nu} \dots \dots (17)$$

of daar $(M_L^{\nu\cdot}) (\theta_L)^{\nu} = L_M$

$$\Delta = \frac{\mu_{\theta_s}}{F} - \frac{\mu_{\theta_L}}{F} - \frac{RT}{\nu F} \ln L_M + \frac{RT}{\nu F} \ln (M_L^{\nu\cdot})$$

$$\text{of} \quad \Delta = \frac{\mu_{\theta_s}}{F} - \frac{\mu_{\theta_L}}{F} - \frac{RT}{\nu F} \ln \frac{(M_L^{\nu\cdot})}{L_M} \dots \dots \dots (18)$$

Deze verg. is al zeer weinig geschikt om den potentiaal-sprong aan te geven, doch wanneer het geldt de electromotorische kracht van een combinatie van twee metalen, waarvan elk in een oplossing van een zijner zouten is gedompeld, dan leidt bovenstaande vergelijking tot een zéér eenvoudige betrekking.

De grootheid μ_{θ_L} heeft n.l. voor hetzelfde oplosmiddel dezelfde waarde, zoodat in het verschil $\Delta_1 - \Delta_2$ deze grootheid verdwijnt.

$$\text{Verder geeft} \quad \frac{\mu_{\theta_{s_1}} - \mu_{\theta_{s_2}}}{F} \dots \dots \dots (19)$$

het potentiaalverschil aan, wanneer de metalen in drogen toestand met elkaar in contact worden gebracht of m.a.w. het *Volta-effect* en waar deze grootheid, zooals dikwijls het geval is, klein is t.o.v. den potentiaalsprong metaal-electrolyt, kan zij verwaarloosd worden, zoodat wij dan krijgen

$$\Delta_1 - \Delta_2 = \frac{RT}{\nu_1 F} \ln \frac{(M_L^{\nu_1})}{L_{M_1}} - \frac{RT}{\nu_2 F} \ln \frac{(M_L^{\nu_2})}{L_{M_2}} \quad (20)$$

waarin ν_1 en ν_2 de valenties van de beide metalen zijn.

Voor het geval nu de concentraties van beide metaalionen in de oplossing = 1 zijn, zal $\Delta_1 - \Delta_2$ aangeven het verschil der normaal-potentialen $\varepsilon_1 - \varepsilon_2$, zoodat in dit geval

$$\varepsilon_1 - \varepsilon_2 = -\frac{RT}{\nu_1 F} \ln L_{M_1} + \frac{RT}{\nu_2 F} \ln L_{M_2} \quad (21)$$

Is nu een van de elektroden een niet-metaal, dan krijgt men op volkomen dezelfde wijze de betrekking:

$$\varepsilon_1 - \varepsilon_2 = \frac{RT}{\nu_1 F} \ln Q + \frac{RT}{\nu_2 F} \ln L_{M_2} \quad (22)$$

4. Relatieve grootte van het oplosbaarheidsproduct van een metaal en van het oplosbaarheidsquotient van een niet-metaal.

Daar lithium het meest negatieve metaal is, dat wij kennen, en dus ook het metaal zal zijn met het grootste oplosbaarheidsproduct, zullen wij het oplosbaarheidsproduct der overige metalen aangeven t.o.v. dat voor lithium, aannemende dat deze grootheid voor Li = 10^4 is.

Aan dit getal komen wij op de volgende wijze. Het atoomgewicht van Li is 7, terwijl het spec. gew. 0.6 is. Onderstellen wij nu, dat de ionisatie in het metaal Li totaal is, dan bevat 1 Liter Li of 600 gr. nog niet 100 gr. atomen Li, zoodat dan in het metaal:

$$(Li_s)(\theta_s) < 10^4.$$

Nu zal zeer zeker de concentratie der ionen en electronen in de coëxisterende oplossing kleiner zijn dan in het metaal, zoodat ook voor den electrolyt zal gelden:

$$(Li_L)(\theta_L) < 10^4$$

of

$$L_{Li} < 10^4$$

of

$$L_{Li} = a 10^4 \quad (23)$$

waarin de factor $a < 1$.

Nemen we nu aan, dat $L_{Li} = 10^4$, of dat $a = 1$, dan is de waarde voor L_{Li} dus zéér zeker veel te groot.

Wanneer nu in onze vergelijking voor de electromotorische kracht

$$\varepsilon_1 - \varepsilon_2 = -\frac{0.058}{\nu_1} \log. L_{M_1} + \frac{0.058}{\nu_2} \log. L_{M_2} \quad (24)$$

voor M_1 het metaal Li genomen wordt, en $L_{Li} = 10^4$ gesteld wordt, dan stelt deze vergelijking ons in staat het oplosbaarheidsproduct van het andere metaal M_2 aan te geven. Daar echter de waarde voor L_{Li} te groot is, zal ook de zoo gevonden waarde voor L_{M_2} in dezelfde verhouding te groot zijn. Daar het ons echter in den regel slechts om de relatieve grootte te doen is, levert dit geen bezwaar op.

Op deze wijze zijn de oplosbaarheidsproducten in tabel I van de verhandeling „over de rol der electronen in de chemie der metalen” ¹⁾ berekend.

Het is nu duidelijk, dat, wanneer L_{M_2} bekend is, uit de betrekking:

$$\varepsilon_1 - \varepsilon_2 = \frac{0.058}{\nu_1} \log. Q + \frac{0.058}{\nu_2} \log. L_{M_2} \quad (25)$$

de grootte van het oplosbaarheidsquotient Q volgt, en dit is dan ook de wijze, waarop de waarden voor de oplosbaarheidsquotienten, in tabel II vermeld, zijn gevonden.

5. Dissociatieconstanten der metaal-ionisatie-evenwichten.

De bepaling van de dissociatieconstante van een metaal-ionisatie-evenwicht komt feitelijk neer op de bepaling van de electronen-concentratie. — Om dit aan te toonen, moeten wij eerst de formule afleiden voor de electromotorische kracht van een keten, bestaande uit twee metalen, gedompeld in de overeenkomstige zoutoplossingen.

Voor den potentiaalsprong van de twee metalen gelden de volgende electronen-betrekkingen:

$$\Delta_1 = \frac{RT}{F} \ln \frac{K'_{\theta_{s_1}}}{(\theta_{L_1})} \quad (26)$$

en
$$\Delta_2 = \frac{RT}{F} \ln \frac{K'_{\theta_{s_2}}}{(\theta_{L_2})} \quad (27)$$

of
$$\Delta_1 - \Delta_2 = \frac{RT}{F} \ln \frac{K'_{\theta_{s_1}}}{K'_{\theta_{s_2}}} - \frac{RT}{F} \ln \frac{(\theta_{L_1})}{(\theta_{L_2})} \quad (28)$$

Nu is
$$\mu'_{\theta_{s_1}} - \mu'_{\theta_{L_1}} = RT \ln K'_{\theta_{s_1}}$$

Tellen wij nu bij beide leden $RT \ln (\theta_{s_1})$ op, dan krijgen wij

$$\mu'_{\theta_{s_1}} + RT \ln (\theta_{s_1}) - \mu'_{\theta_{L_1}} = RT \ln K'_{\theta_{s_1}} (\theta_{s_1})$$

of
$$\mu_{\theta_{s_1}} - \mu'_{\theta_{L_1}} = RT \ln K'_{\theta_{s_1}} (\theta_{s_1}) \quad (29)$$

¹⁾ Chem. Weekbl. 14, 798 (1917).

Substitueeren wij deze waarde voor $RT \ln K'_{\theta_{s_1}}(\theta_{s_1})$, en de overeenkomstige voor $RT \ln K'_{\theta_{s_2}}(\theta_{s_2})$, in onze vergelijking voor $\Delta_1 - \Delta_2$, dan krijgen wij:

$$\Delta_1 - \Delta_2 = \frac{\mu_{\theta_{s_1}} - \mu'_{\theta_{L_1}}}{F} - \frac{\mu_{\theta_{s_2}} - \mu'_{\theta_{L_2}}}{F} - \frac{RT}{F} \ln \frac{(\theta_{L_1})}{(\theta_{L_2})} \quad (30)$$

Daar nu μ'_{θ_L} voor hetzelfde oplosmiddel steeds dezelfde waarde heeft, vereenvoudigt zich bovenstaande vergelijking tot de volgende:

$$\Delta_1 - \Delta_2 = \frac{\mu_{\theta_{s_1}} - \mu_{\theta_{s_2}}}{F} - \frac{RT}{F} \ln \frac{(\theta_{L_1})}{(\theta_{L_2})} \quad (31)$$

Daar nu de term $\frac{\mu_{\theta_{s_1}} - \mu_{\theta_{s_2}}}{F}$ het Volta-effect voorstelt, d.w.z. het potentiaalverschil dat optreedt wanneer twee metalen in drogen toestand met elkaar in contact worden gebracht, welk potentiaalverschil zéér klein is, zullen wij dezen term in vele gevallen mogen weglaten en schrijven:

$$\Delta_1 - \Delta_2 = - \frac{RT}{F} \ln \frac{(\theta_{L_1})}{(\theta_{L_2})} \quad (32)$$

Stel nu dat een van de elektroden een waterstof-electrode is en dat $\Delta_1 - \Delta_2$ aangeeft het verschil der *normaal potentiaalsprongen*, dan is $(H^\cdot) = 1$ en daar $L_{H_2}^{1/2} = (H^\cdot)(\theta) = 10^{-48}$, zal, wanneer in den electrolyt die met waterstof van 1 atm. verzadigd is $(H^\cdot) = 1$ is, $(\theta) = 10^{-48}$.

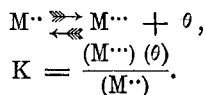
Stelt $\Delta_2 = \varepsilon_2$, welke grootte hier $= 0$ gesteld wordt, den potentiaalsprong van de waterstof voor, dan is dus $(\theta_{L_2}) = 10^{-48}$.

Wij krijgen dan

$$\varepsilon_1 = -0.058 \log. (\theta_{L_1}) + 0.058 \log. 10^{-48} \quad (33)$$

of
$$\log. (\theta_{L_1}) = -48 - \frac{\varepsilon_1}{0.058} \quad (34)$$

Stel nu dat de eerste electrode is een onaantastbare electrode als Pt, gedompeld in een oplossing, waarin ionen van verschillende waarde van het zelfde metaal voorkomen, b.v. $M^\cdot$ en $M^\cdot$, dan bestaat in die oplossing het evenwicht:



zoodat

$$K = \frac{(M^\cdot)(\theta)}{(M^\cdot)}$$

Gebruiken wij nu oplossingen waarin $(M^\cdot) = 1$ en $(M^\cdot) = 1$, dan is

$$K = \theta,$$

zoodat wij in plaats van (34) kunnen schrijven:

$$K = -48 - \frac{\varepsilon_1}{0.058} \quad (35)$$

Op deze wijze zijn voor de volgende metaalionisatie-evenwichten de daar achter geschreven waarden gevonden.

Tabel III.

Metaalionisatie-evenwichten.	log K.
$\text{Cr}^{\cdot\cdot} \rightleftharpoons \text{Cr}^{\cdot\cdot\cdot} + \theta$	-41
$\text{Cu}^{\cdot} \rightleftharpoons \text{Cu}^{\cdot\cdot} + \theta$	-51
$\text{Fe}^{\cdot\cdot} \rightleftharpoons \text{Fe}^{\cdot\cdot\cdot} + \theta$	-61
$\text{Co}^{\cdot\cdot} \rightleftharpoons \text{Co}^{\cdot\cdot\cdot} + \theta$	-79

6. Polarisatie van een metaal, dat slechts één ionen-soort bevat.

De ionen- en electronen-vergelijking voor den potentiaal-sprong van een metaal met ν -waardige ionen luiden:

$$\Delta = - \frac{RT}{\nu F} \ln \frac{K_M^{\nu} \cdot (M_s^{\nu})}{(M^{\nu})} \quad (36)$$

en

$$\Delta = \frac{RT}{F} \ln \frac{K_{\theta} (\theta_s)}{(\theta_L)} \quad (87)$$

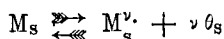
Deze vergelijkingen gelden, of het metaal in innerlijk evenwicht is of niet. Is het metaal in innerlijk evenwicht, dan is in het geïsoleerde metaal de innerlijke toestand bij konstante temp. en druk volkomen bepaald, en dan zijn dus ook (M_s^{ν}) en (θ_s) , zoowel als (M_s) konstante grootheden. Daar wij onderstellen, dat het geïsoleerde metaal geen lading bezit, weten wij buitendien, dat $\nu(M_s^{\nu}) = (\theta_s)$.

Brengen wij het metaal in kontakt met een electrolyt, dan blijft wel is waar niet meer *volkomen* voldaan aan de betrekking,

$$\nu(M_s^{\nu}) = (\theta_s) \quad (38)$$

doch, daar uiterst kleine verschillen tusschen deze concentraties reeds met groote ladingen van het metaal overeenkomen, is de afwijking van deze betrekking onder deze omstandigheden zéér klein, zoodat wij deze zeker bij eerste benadering zullen mogen verwaarloozen.

Maken wij nu het metaal M tot anode, dan hebben wij het volgende; in het metaal heerscht dan het innerlijke evenwicht:



Het metaal tot anode maken wil zeggen, aan het metaal electronen onttrekken. Het evenwicht zou hierdoor kunnen worden verstoord, doch deze verstoring kan op twee verschillende wijzen worden opgeheven:

1^e. doordat in het metaal de reactie $\rightleftharpoons$ verloopt, waardoor de weggevoerde electronen weer worden aangevuld, en de nieuw gevormde ionen in oplossing worden gezonden. Wij krijgen dan het zoogenaamde *anodische oplossen*.

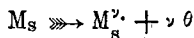
2^e. doordat eenvoudig het te kort aan electronen, in het metaal, wordt aangevuld, doordat electronen uit den electrolyt zich op het metaal neerslaan.

Nu spreekt het wel vanzelf, dat, daar de conc. aan vrije electronen in de vloeistof zoo buitengewoon klein is, deze aanvoer van electronen uit den electrolyt zou moeten geschieden door afsplitsing der electronen van de anionen. Een gevolg hiervan zou zijn, dat zich in dit geval niet het verschijnsel zou voordoen van het anodische oplossen, maar van de *afscheiding van het anion*.

Nu is het duidelijk, dat het tweede proces eerst zal optreden, wanneer het eerste niet, of niet met voldoende snelheid plaats heeft, hetgeen de ervaring dan ook leert.

Het anodisch oplossen is dus het primaire verschijnsel.

Wanneer de reactie



en het daaropvolgend proces



zéér snel verloopt, dan zal de samenstelling van het metaal natuurlijk niet veranderen. Blijft nu ook de samenstelling van den electrolyt dezelfde, doordat zich b.v. aan de kathode het metaal afzet, dat aan de anode oplost, of doordat wij een zéér groote hoeveelheid electrolyt hebben, dan zal dus de potentiaalsprong aan de anode tijdens het anodisch-oplossen konstant blijven.

Dit geval doet zich voor bij *silver* zelfs bij betrekkelijk groote stroomdichtheden, d. w. z. zelfs wanneer de electronen met tamelijk groote snelheid aan het metaal worden onttrokken, verandert de potentiaalsprong slechts zéér weinig.

Een kleine verandering kan altijd veroorzaakt worden door een verandering van de concentratie der metaalionen in de grenslaag metaal-electrolyt, doch daar volgens de betrekking $\Delta = - \frac{RT}{\nu F} \ln \frac{K_M^\nu}{(M_L^\nu)}$

of $\Delta = \Delta_0 + \frac{0.0577}{\nu} \log (M_L^{\nu})$, de potentiaalsprong slechts $\frac{0.0577}{\nu}$ volt minder negatief of sterker positief wordt, wanneer (M_L^{ν}) tien maal groter wordt, is de invloed van de concentratie-verandering zéér klein.

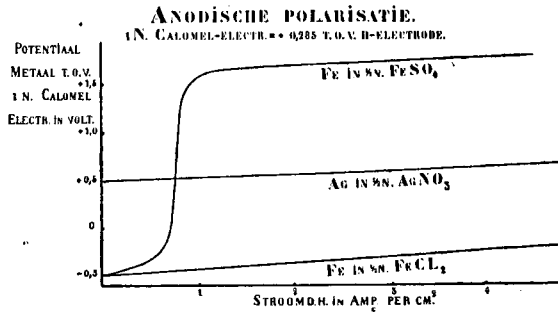
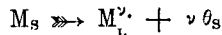


Fig. 1.

Nu komt het echter in andere gevallen voor, dat, wanneer de electronen-afvoer zéér snel is, vertragingen optreden, blijkbaar doordat de dissociatie



niet snel genoeg verloopt om de onttrokken electronen, en de in oplossing gaande ionen, weer tijdig aan te vullen.

Het metaal wordt dan oppervlakkig armer, zoowel aan ionen als aan electronen en de vergelijking

$$\Delta = - \frac{RT}{\nu F} \ln \frac{K'_{M^{\nu}} (M_s^{\nu})}{(M_L^{\nu})}$$

zegt dan, dat, daar (M_s^{ν}) afneemt, terwijl (M_s^{ν}) konstant blijft, de potentiaalsprong kleiner negatief of grooter positief worden zal, of m.a.w. dat er *anodische polarisatie* zal optreden.

Nu is het duidelijk, dat hetzelfde resultaat moet volgen uit onze electronenvergelijking

$$\Delta = \frac{RT}{F} \ln \frac{K'_{\theta}(\theta_s)}{(\theta_L)}.$$

Uit onze twee vergelijkingen voor den potentiaalsprong volgt:

$$\frac{(M_s^{\nu})(\theta_s)^{\nu}}{(M_L^{\nu})(\theta_L)^{\nu}} = K,$$

of daar (M_L^{ν}) als konstant kan worden aangenomen

$$(\theta_L) = K' (M_s^v) (\theta_s)^v \dots \dots \dots (36)$$

Nu weten wij dat $v(M_s^v) = (\theta_s)$.

Wanneer M_s^v n-maal zoo klein wordt, zal ook (θ_s) n-maal zoo klein worden, zoodat $(M_s^v) (\theta_s)^v$ dan n^{v+1} -maal zoo klein worden zal. Daar nu dit product, volgens (40) gelijk is aan $(\theta_L)^v$, zal ook $(\theta_L)^v$ in dit geval n^{v+1} -maal zoo klein worden.

Wanneer $(\theta)^v$ dus n^v -maal zooklein wordt, zal $(\theta_L)^v$, ook n^{v+1} -maal zoo klein worden, waaruit volgt dat, wanneer het metaal zich niet in innerlijk evenwicht kan stellen, de electronenconcentratie in den electrolyt sterker afneemt dan in het metaal.

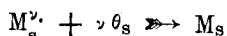
De electronenbetrekking (35)

$$\Delta = \frac{RT}{F} \ln \frac{K_0(\theta_s)}{(\theta_L)}$$

zegt dan dat Δ kleiner negatief of grooter positief worden zal.

Aan een theorie, die een verklaring wil geven van de anodische polarisatie, mag men met alle recht den eisch stellen, dat zij ook het verschijnsel der kathodische polarisatie verklaart. Aan dezen eisch voldoen de hier gegeven beschouwingen volkomen, hetgeen onmiddellijk kan worden ingezien.

Aan de kathode worden electronen toegevoerd, tengevolge waarvan zich metaal-ionen uit de oplossing op de kathode neerslaan. Wanneer nu de reactie,



niet snel genoeg in het metaaloppervlak verloopt, zal het nieuw afgescheiden metaal te rijk zijn, zoowel aan ionen als aan electronen, zoodat wij hier juist het tegenovergestelde krijgen als aan de anode. Bedenken wij dat ook voor het kathodisch afgescheiden metaal bij eerste benadering geschreven mag worden

$$v(M_s^v) = (\theta_s)$$

en dat beide concentraties in dit geval *te groot* zijn, dan komt men door middel van dezelfde overwegingen, als zooeven werden aangevoerd, tot de conclusie, dat de potentiaalsprong aan de kathode minder positief of sterker negatief worden zal of m.a.w., dat er *kathodische polarisatie* zal optreden.

7. Oplossing door chemische inwerking.

Wij hebben zooeven het geval besproken, dat het metaal door middel van den elektrischen stroom, dus anodisch, in oplossing wordt

gezonden, maar nu kunnen wij hierbij ook beschouwen het geval, dat het metaal door chemische stoffen wordt aangetast. Voor dit geval geldt volkomen hetzelfde, want de ionen en electronen zullen daarbij met groote snelheid aan het metaal worden onttrokken, zoodat, wanneer het innerlijk evenwicht zich niet snel genoeg instelt, de aantasting tengevolge zal hebben, dat het metaaloppervlak armer wordt aan ionen en electronen, en dit brengt, zooals wij gezien hebben, een verkleining van den negatieven of een vergrooting van den positieven potentiaalsprong teweeg.

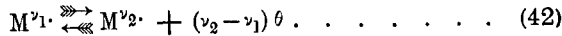
8. Het metaal bezit ionen van verschillende waardigheid.

Laat ons nu eens nagaan, wat men krijgt, wanneer het metaal twee soorten ionen van verschillende valentie bezit.

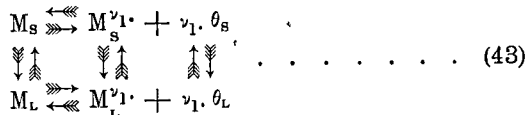
Dan kunnen wij, zoowel in het metaal als in de vloeistof, waarin het metaal is gedompeld, de volgende evenwichten verwachten:



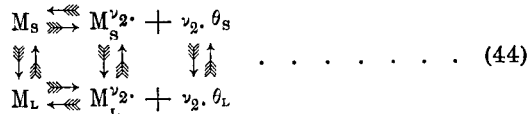
en dus ook



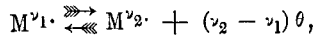
zoodat wij in het geheel krijgen het volgende groote evenwicht:



en



dus ook zoowel in het metaal als in den electrolyt:



voor den potentiaalsprong krijgt men in dit geval de drie volgende vergelijkingen:

$$\Delta = - \frac{RT}{\nu_1 F} \ln \frac{K'_{M^{\nu_1}} (M^{\nu_1})}{(M_L^{\nu_1})} \dots \dots \dots (45)$$

$$\Delta = - \frac{RT}{\nu_2 F} \ln \frac{K'_{M^{\nu_2}} (M^{\nu_2})}{(M_L^{\nu_2})} \dots \dots \dots (46)$$

en

$$\Delta = \frac{RT}{F} \ln \frac{K'_\theta (\theta_s)}{(\theta_L)}$$

Uit de twee ionenvergelijkingen volgt dan:

$$\frac{K'_{M^{\nu_1}} (M_s^{\nu_1})^{1/\nu_1}}{(M_L^{\nu_1})} = \frac{K'_{M^{\nu_2}} (M_s^{\nu_2})^{1/\nu_2}}{(M_L^{\nu_2})} \quad \dots \quad (47)$$

of

$$\frac{K'_{M^{\nu_1}} (M_s^{\nu_1})^{\nu_2}}{(M_L^{\nu_1})^{\nu_2}} = \frac{(M_s^{\nu_1})^{\nu_2}}{(M_L^{\nu_2})^{\nu_1}} = \frac{(M_s^{\nu_1})^{\nu_2}}{(M_L^{\nu_2})^{\nu_1}} \quad \dots \quad (48)$$

Is het metaal in innerlijk evenwicht, dan zijn $(M_s^{\nu_1})$ en $(M_s^{\nu_2})$ konstante grootheden en dan volgt hieruit, dat in den coëxisterenden electrolyt $\frac{(M_L^{\nu_1})^{\nu_2}}{(M_L^{\nu_2})^{\nu_1}}$ eveneens een *konstante waarde* heeft. Dit wil

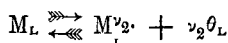
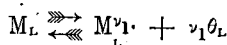
zeggen, dat, wanneer het metaal in innerlijk evenwicht is, de bestanddeelen hiervan, in den coëxisterenden electrolyt, eveneens met elkaar in evenwicht zullen zijn.

Daarbij kan dit nog worden opgemerkt, dat $K'_{M^{\nu_1}} (M_s^{\nu_1})$ de verzadigingsconcentratie van het ion M^{ν_1} is, terwijl $K'_{M^{\nu_2}} (M_s^{\nu_2})$ de verzadigingsconcentratie van het andere ion M^{ν_2} beteekent. Uit de laatste is een belangrijke conclusie te trekken.

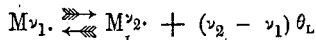
Wanneer wij n.l. onderstellen, dat M^{ν_1} een onedel en M^{ν_2} een zéér edel ion is, dan zal $K'_{M^{\nu_1}} (M_s^{\nu_1})$ zéér groot en $K'_{M^{\nu_2}} (M_s^{\nu_2})$ zéér klein zijn, en dan zal dus in den coëxisterenden electrolyt ook $\frac{(M_L^{\nu_1})^{\nu_2}}{(M_L^{\nu_2})^{\nu_1}}$ zéér groot zijn, of in woorden, in den electrolyt zal het ionen-evenwicht liggen sterk aan den kant van het onedele ion.

Dat, wanneer het metaal in innerlijk evenwicht verkeert, in den coëxisterenden electrolyt, de breuk $\frac{(M_L^{\nu_1})^{\nu_2}}{(M_L^{\nu_2})^{\nu_1}}$ eveneens een konstante moet zijn, blijkt ook nog op de volgende wijze.

In den electrolyt heerschen n.l. de volgende evenwichten:



dus ook



Uit twee van deze vergelijkingen krijgt men nu door elimineeren van (θ_L) :

$$\nu_2 M_L^{\nu_1} \rightleftharpoons \nu_1 M_L^{\nu_2} + (\nu_2 - \nu_1) M_L \quad (49)$$

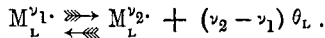
zoodat door toepassing van de wet van de chemische massa-werking wordt verkregen:

$$K_1 = \frac{(M_L^{\nu_2})^{\nu_1} (M_L)^{\nu_2 - \nu_1}}{(M_L^{\nu_1})^{\nu_2}} \quad (50)$$

of daar $(M_L) = \text{konst.}$

$$K_1 = \frac{(M_L^{\nu_2})^{\nu_1}}{(M_L^{\nu_1})^{\nu_2}} \quad (51)$$

Hoe het nu staat met den invloed van de totaal-concentratie op den potentiaalsprong zien wij direct uit de vergelijking:



Bij vergrooting der concentratie zal het evenwicht verschuiven naar links, hetgeen gepaard gaat met een afnemning van θ_L en nu zegt:

$$\Delta = \frac{RT}{F} \ln \frac{K'_\theta(\theta_s)}{(\theta_L)}$$

dat in dit geval Δ minder negatief of sterker positief zal worden.

9. Polarisatie van een metaal met ionen van verschillende waardigheid.

Wanneer een metaal, dat ionen van verschillende waardigheid bezit, met zoo'n groote snelheid anodisch of op andere wijze in op lossing gaat, dat het innerlijk evenwicht zich niet kan instellen, dan zal polarisatie optreden, en wel niet alleen doordat het metaal oppervlakkig armer wordt aan electrisch geladen deeltjes, ionen en electronen, maar buitendien nog om een andere reden, een reden, die bij een metaal, dat slechts één ionensoort bevat, niet voorkomt, n.l. omdat het metaaloppervlak rijker zal worden aan het meest edele ion.¹⁾

Om dit duidelijk te maken, bedienen wij ons van het volgende Δ , x of potentiaal-samenstelling-diagram, dat voor konstante temperatuur en druk, en voor konstante totaalionen-concentratie geldt, welke voorstelling voor hetzelfde doel reeds vroeger door mij werd gebruikt.

α stelt een zéér onedel metaal voor, dat uitsluitend M^{ν_1} -ionen en electronen bevat, terwijl β een edel metaal is, dat uitsluitend uit

¹⁾ Bij de kathodische metaal-afschieding krijgt men polarisatie, juist tengevolge van de tegenovergestelde werkingen.

M^{+2} -ionen en electronen is opgebouwd. In deze teekening is nu aangenomen, dat α en β in den vasten toestand in alle verhoudingen mengbaar zijn.

KONST. T, P EN $\alpha + \beta$ CONC.

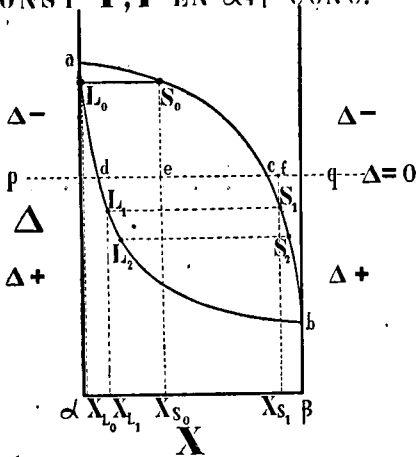


Fig. 2.

Elk punt van de lijn a-S₁-b stelt den potentiaalsprong voor van een metaal-phase van bepaalde samenstelling. Geven wij nu telkens de samenstelling van den electrolyt, die met een bepaalde metaal-phase koëxisteert op dezelfde horizontale lijn aan, en vereenigen wij deze punten, dan krijgen wij een tweede lijn aL_b. Stel nu dat α en β zich gedragen als werkelijke componenten, en zich dus niet in elkaar omzetten, dan kunnen wij ons afvragen, wat er

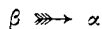
gebeurt, wanneer een bepaalde metaalphase, b.v. S₁, tot anode wordt gemaakt.

Uit deze figuur volgt dan, dat, wanneer S₁ anodisch wordt opgelost, deze oplossing zóó moet geschieden, dat de metaalphase steeds in elektromotorisch evenwicht met den electrolyt blijven kan. De metaalphase en de electrolyt moeten daartoe, wat samenstelling betreft, veranderen in dezelfde richting, en daaruit volgt reeds, dat de metaalphase α en β in oplossing zal zenden, in een verhouding, liggende tusschen S₁ en L₁. Is de samenstelling van de metaalphase dan geworden, S₂, dan is die van den koëxisterenden electrolyt L₂. Wij zien dus hieruit, dat de metaalphase bij het anodisch-oplossen wordt veredeld, en dat dus de potentiaalsprong verschuift naar den kant van den meest edelen component.

Maakt men de metaalphase tot kathode, dan gebeurt, natuurlijk juist het tegenovergestelde, dan krijgt het metaal een minder edele samenstelling en verschuift de potentiaalsprong naar den kant van den meest onedelen component.

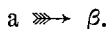
Onderstellen wij nu, dat het metaal, dat de bestanddeelen α en β bevat zich unair gedraagt, d.w.z. dat α en β zich met groote snelheid in elkaar transformeeren en steeds met elkaar in evenwicht zijn, dan valt er op te merken, dat bij konstante T en P de samenstelling van

het metaal onveranderd blijft, wat er ook met het metaal gebeurt. Laat ons nu aannemen, dat deze samenstelling, wat de bestanddeelen α en β betreft is x_{S_0} , dan zegt de Δ, x -figuur, dat de potentiaalsprong wordt aangegeven door S_0 en dat de koëxisterende electrolyt is L_0 , en dus de samenstelling x_{L_0} bezit. Wanneer wij nu de metaalphase S_0 anodisch gaan oplossen, dan blijft het metaal in S_0 , en de electrolyt in L_0 , doordat, hoewel het oplossen op zich zelf een armer worden aan α tengevolge zou hebben, de tranformatie



de samenstelling, zoowel in het metaal als in den electrolyt, konstant houdt.

Bij de kathodische afscheiding blijven metaalphase en electrolyt eveneens onveranderd door de tegenovergestelde omzetting,



De twee hier besproken gevallen vertegenwoordigen de twee uitersten en als regel zal een metaal zich, boven een zekere oplossings-, resp. afscheidingssnelheid niet meer unair kunnen gedragen. Bij het oplossen zal dan het metaal-oppervlak edeler en bij de afscheiding onedeler worden, of m.a.w. er zal polarisatie optreden. Daar een metaal, dat verschillende ionen bevat, om minstens twee redenen het polarisatieverschijnsel kan vertoonen, is het natuurlijk te verwachten, dat de polarisatie bij die metalen ook het sterkst uitgesproken zal zijn.

10. Toepassingen.

Ik wil thans in aansluiting met het voorgaande het een en ander mededeelen over het metaal

IJzer.

Lost men ijzer (volkomen zuiver of koolstofhoudend, dit is hier onverschillig) anodisch op, in een oplossing van FeCl_2 , dan vertoont het ijzer niets bijzonders, de potentiaalsprong verandert tot zelfs groote stroomdichtheden slechts weinig, zooals figuur 1 laat zien, en het metaal blijft actief.

Neemt men in plaats van FeCl_2 echter FeSO_4 , dan stijgt de potentiaalsprong reeds bij betrekkelijk geringe stroomdichtheden. Van ongeveer 0.4 Amp. per cm^2 af begint de potentiaalsprong sterk te stijgen en wordt van negatief positief, waarbij zelfs de afscheidingsspanning van de zuurstof wordt bereikt. En van dit moment af neemt de potentiaalsprong slechts weinig met de stroomdichtheid toe. Wanneer het ijzer dezen hooger-positieven potentiaalsprong heeft bereikt, is het oppervlakkig even edel geworden als platina en heeft men zoogenaamd

passief ijzer gekregen. Terwijl het actieve ijzer in een oplossing van CuSO_4 gedompeld onmiddellijk Cu neerslaat, en daardoor zelf wordt verkoperd, doet passief ijzer dit niet. Aanraken met actief ijzer, kloppen enz., doet echter den actieven toestand weer terugkomen.

Wordt de stroom na anodische polarisatie verbroken, dan vertoont de potentiaalsprong het volgende verloop:

ACTIVEERINGSKROMME.

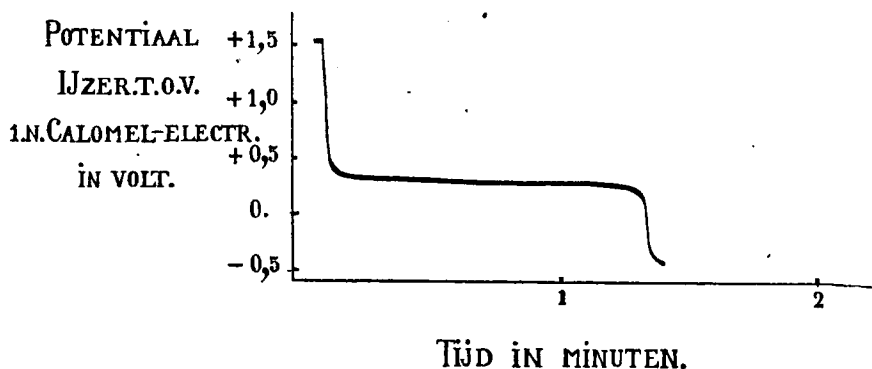


Fig. 3.

De potentiaalsprong daalt snel tot ongeveer $+0.4$ V en neemt dan gedurende eenigen tijd zéér langzaam af, d.w.z. het ijzer blijft eenigen tijd in oppervlakkig sterk veredelden toestand, den zoogenaamden passieven toestand, bestaan, en wordt dan vrij plotseling weer actief. Dat het ijzer bij het anodisch-oplossen in FeSO_4 , zoo sterk kan worden verstoord, moet nu daaraan worden toegeschreven, dat het anion SO_4^{--} de instelling van het innerlijk evenwicht in het ijzeroppervlak niet of slechts zéér weinig positief katalytisch beïnvloedt, en is eenmaal de afscheidingsspanning van de zuurstof bereikt, dan komt het ijzer onder den sterk negatief katalytischen invloed van de zuurstof, en stijgt de verstoring met groote snelheid tot een maximum-waarde.

Verbreekt men dan daarna den stroom, dan daalt de potentiaal-sprong eerst snel, dan zéér langzaam, en daarop weer zéér snel, en ten slotte weer langzamer en, zooals reeds vroeger werd medegedeeld, zal dit eigenaardige verloop waarschijnlijk hieraan moeten worden toegeschreven, dat in het ijzer Fe^{++} en Fe^{+++} -ionen voorkomen, welke bestanddeelen niet in alle verhoudingen mengbaar zijn, zoodat de Δ , x-figuur, wordt, zooals hieronder is aangegeven.

Wordt het ijzer bij anodische polarisatie verstoord tot den toestand S_1 , dan zal na verbreking van den stroom eerst het driefasenevenwicht, mengkristalphase e , mengkristalphase d en electrolyt c moeten worden gepasseerd, voordat door het ijzer het electromotorisch evenwicht $S_0 - L_0$ kan worden bereikt, dat met den innerlijken evenwichtstoestand van het ijzer overeenstemt.

De transformatie, die bij het genoemde driefasenevenwicht, dat bij een positieven potentiaalsprong moet liggen, optreedt, verloopt onder den invloed van den negativen katalysator O_2 betrekkelijk langzaam en geeft dus zoodoende aanleiding tot een vertraging in den val van den potentiaalsprong.

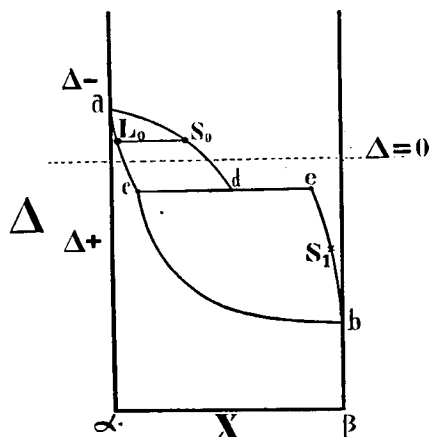


Fig. 4.

Nu komt hier nog dit bij, dat, zooals FOERSTER reeds heeft aange- toond, niet alleen zuurstof, maar ook waterstof een negatieve kataly- sator is, en dat het metaal zich het snelst in innerlijk evenwicht stelt, wanneer het zoo min mogelijk van deze elementen bevat. —

Nu bevat ijzer steeds waterstof, die natuurlijk bij de anodische polarisatie door de zuurstof, oppervlakkig althans, wordt weggenomen. Na verbreking van den stroom zal natuurlijk de waterstof van de binnenste lagen weer naar buiten diffundeeren, en aan het oppervlak aangekomen zich met de zuurstof verbinden tot water. Hierdoor vernietigen de negatieve katalysatoren elkaar, en de hoeveelheid negatieve katalysator zal in het oppervlak door een minimum-waarde gaan. De innerlijke evenwichtsinstelling zal dus eerst met steeds toenemende snelheid plaats grijpen en daarna weer afnemen. Gedurende het tijdsverloop van *groot*e innerlijke evenwichtsinstelling zal natuurlijk activeering optreden.

11. Positief katalytische invloed der chloorionen.

Voegt men aan het $FeSO_4$ spoortjes $FeCl_2$ toe, dan wordt de acti- veeringskromme aanmerkelijk gewijzigd, zooals Fig. 5 laat zien.

De innerlijke evenwichtsinstelling wordt n.l. sterk versneld, hetgeen

het best is waar te nemen aan de verkorting van het bijna horizontale gedeelte. Dit is in die mate het geval, dat na toevoeging van 0.00036 gr. mol. FeCl_2 nauwelijks nog een verdikking is te zien, welke bij 0.00048 gr. mol. FeCl_2 geheel is verdwenen.

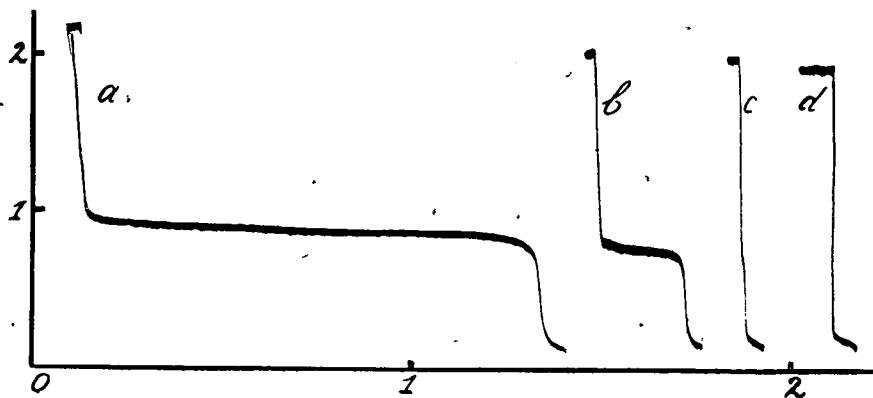


Fig. 5.

Activeeringskrommen van ijzer na anodische polarisatie in FeSO_4 (0.473 gr. mol. p.L. zonder FeCl_2).

a.	"	"	"	"	"	+	0.00024	gr. mol.	"
b.	"	"	"	"	"	+	0.00036	"	"
c.	"	"	"	"	"	+	0.00048	"	"
d.	"	"	"	"	"	+	0.00048	"	"

De potentiaal is op de y -as aangegeven in Volts t.o.v. den potentiaal van actief ijzer in dezelfde oplossing. Op de x -as is de tijd aangegeven in minuten.

Hieruit blijkt de sterk positief katalytische invloed van het Cl^- -ion, en dit geeft ons onmiddellijk een verklaring van het feit, dat ijzer zich in een oplossing van FeCl_2 niet anodisch laat polariseeren, laat staan passiveren. Br^- en J^- -ionen zijn in dit geval eveneens positieve katalysatoren.

12. Passivering door sterk HNO_3 .

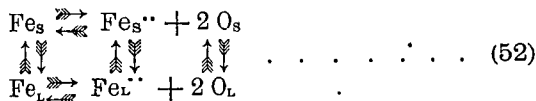
Ijzer in sterk salpeterzuur gedompeld wordt passief en het is mogelijk, dat dit gebeurt om dezelfde reden, waarom het bij anodische oplossing in FeSO_4 passief wordt. Het metaal wordt n.l. zéér snel aangetast; ionen en electronen gaan zeer snel in oplossing, en daarbij reageeren de onedele Fe^{++} -ionen natuurlijk veel sneller dan de edele Fe^{+++} -ionen, zoodat het ijzer-oppervlak wordt veredeld. Daarbij komt nog dit, dat het ion NO_3^- , in groote concentraties, negatief katalytisch werkt, en bij de inwerking van salpeterzuur op ijzer ook nog de

negatieve katalysator O_2 ontstaat, zoodat alle condities zijn vervuld om ijzer te passiveren¹⁾.

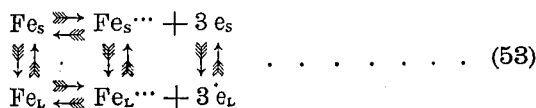
13. Passiveren door een geconcentreerde oplossing van $Fe(NO_3)_3$.

Nu is er nog een andere en veel interessantere methode van passivering gevonden. Om deze methode toe te lichten is het echter noodig iets nader op het ijzer-evenwicht in te gaan.

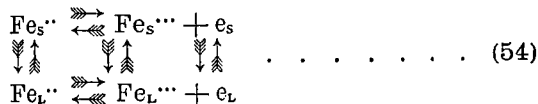
Dompelt men ijzer in een electrolyt, dan hebben wij te maken met de volgende evenwichten.



en



waaruit volgt het evenwicht:



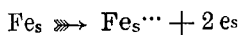
Nu is gebleken, dat ijzer, dat in innerlijk evenwicht verkeert, alleen in electromotorisch evenwicht kan zijn met een oplossing, die bijna uitsluitend ferro-ionen bevat, zoodat dus in de koëxisterende electrolyt het evenwicht



bijna geheel naar links ligt.

Voegen wij nu ferri-ionen toe, dan zal een gevolg hiervan zijn, dat ferro-ionen en electronen uit het ijzer in oplossing gaan, waardoor het evenwicht in het ijzer-oppervlak wordt verstoord en wel in edele richting.

Deze verstoring zou weer kunnen worden opgeheven, wanneer in het ijzer-oppervlak de reactie



met groote snelheid plaats greep.

Hoe grooter men de ferri-ionen-concentratie maakt, des te sneller zullen natuurlijk de $Fe^{..}$ -ionen en de electronen in oplossing gaan; maakt men nu tevens gebruik van een negatieven katalysator in den

¹⁾ Ook hier laat zich de positief katalytische invloed van het Cl^- -ion duidelijk demonstreeren, want brengt men passief ijzer slechts plaatselijk in contact met een oplossing van b.v. KCl , dan treedt onmiddellijk activeering op, terwijl een oplossing van $HgCl_2$, die slechts uiterst weinig Cl^- -ionen bevat, dit niet doet.

vorm na het NO_3^- -ion, dan is weer aan de conditie voor de verkrijging van een groote verstoreng voldaan.

Dompelt men dan ook ijzer bij kamertemperatuur in een geconcentreerde oplossing van $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, dan wordt het ijzer inderdaad met groote snelheid passief.

Nu is het bekend, dat $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ in waterige oplossing electrolytisch is gesplitst, daarvoor was het noodig aan te toonen, dat de passivering hier niet kon zijn teweeggebracht door het aanwezige salpeterzuur.

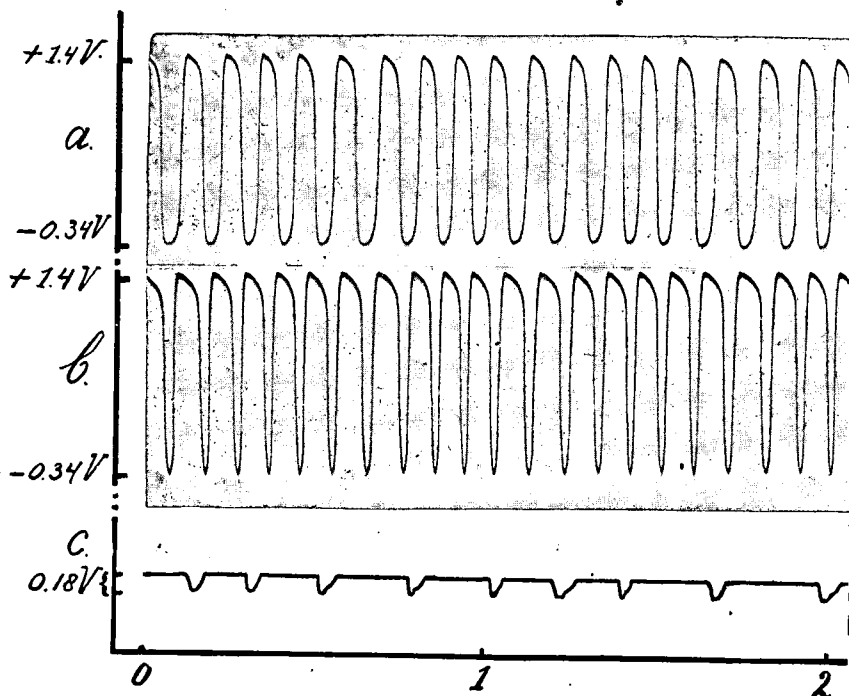


Fig. 6. Periodieke veranderingen in den potentiaalsprong metaal-oplossing $\text{FeSO}_4 + 0.024$ grammol. FeCl_2 in 1 L. H_2O . De potentiaal is aangegeven in Volt.
 a. Stroomdichtheid 0.155 Amp./cm². (passief) – 0.195 Amp./cm². (actief). Duur v. uiterste waarden = 1.74 Volt.
 b. Stroomdichtheid 0.180 Amp./cm². (passief) – 0.225 Amp./cm². (actief). Duur v. waarden = 1.74 Volt.
 c. Periodieke veranderingen door ADLER waargenomen. Verschil der uiter

Daartoe werd de proef bij kamertemperatuur herhaald met oplossingen van salpeterzuur tot zelfs een concentratie van 32 gew. %, doch het ijzer bleef actief. In den laatsten tijd is het ons gebleken, dat een oplossing van $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ des te sterker passiverend werkt, des te minder zuur de oplossing reageert.

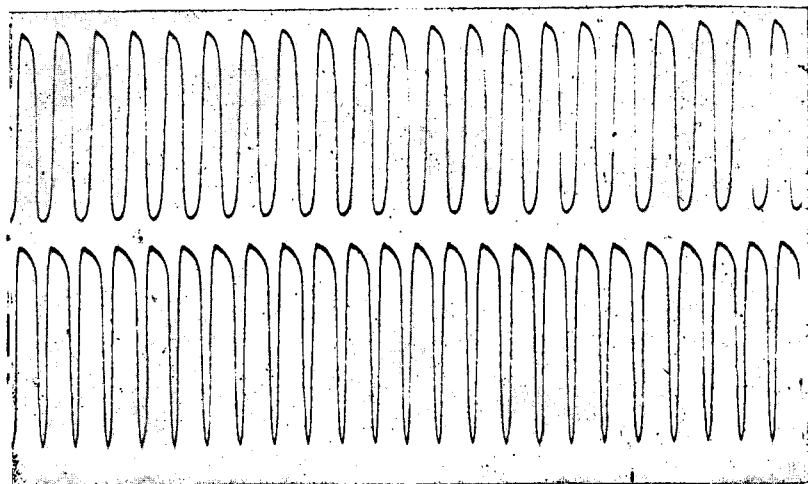
Op deze wijze was dus met zekerheid aangetoond, dat de verstorende werking van de ferri-nitraat-oplossing t. o. v. ijzer inderdaad aan het

ferrion te wijten is.

Bij voortzetting van het onderzoek is verder nog gevonden, dat de passivering in een $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ -oplossing boven een bepaalde temperatuur niet meer optreedt, en dat deze temperatuurgrens, zooals te verwachten was, hooger ligt, naarmate de oplossing geconcentreerder is.

Een nieuw element met actief en passief ijzer tot elektroden.

Door de passiverende werking van een geconcentreerde oplossing



~

3

4

modische polarisatie van ijzer in een oplossing van 0.473 grammol.

v. de 1 norm. kalomelelectrode ($E_h = + 0.286 \text{ V}$).

en periode = 6.54 sec. — Ongeveer evenlang passief als actief. — Verschil der

een periode = 5.8 sec. — Langer passief dan actief. — Verschil der uiterste

waarden 0.18 Volt.

van $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ zijn wij in staat een nieuw element samen te stellen volgens het schema

actief ijzer—ferronitrat-opl.—ferrinitrat-opl.—passief ijzer.

De electromotorische kracht van dit element bedraagt 1.2 Volt.

Een ander element, dat zich hierbij aansluit, is het volgende:

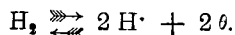
actief ijzer—ferronitrat-opl.—sterk salpeterzuur—passief ijzer.

Dit element bezit een electromotorische kracht van 1.4 Volt.

14. Nadere beschouwing van de passiverende werking van sterk salpeterzuur.

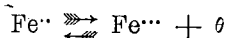
Nu gebleken is, dat een oplossing van $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ een sterk passiverende werking op ijzer uitoefent, kan een meer plausible verklaring van de passiverende werking van sterk salpeterzuur worden gegeven.

Ook in sterk salpeterzuur heerscht n.l. het evenwicht



Maar omdat $(\text{H}^\cdot)$ hier groot en (H_2) , juist op grond van het feit, dat sterk salpeterzuur een *oxydatiemiddel* is, een uiterst geringe waarde bezit, zal (θ) , welke concentratie in een geconcentreerd zuur steeds uiterst gering is, hier nog veel geringer zijn.

Het evenwicht



zal dus in sterk salpeterzuur sterk naar rechts liggen en daar het ion $\text{NO}_3^\cdot$, dat in groote concentraties negatief katalytisch werkt, hier ook in geconcentreerden toestand aanwezig is, zien wij in, dat ijzer, in sterk salpeterzuur gedompeld, waarschijnlijk om dezelfde reden passief wordt, als bij dompeling in een geconcentreerde oplossing van $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$.

Van dit gezichtspunt uit is het mogelijk de conditie aan te geven, waaraan een passiverende vloeistof moet voldoen.

Een passiverende vloeistof moet een uiterst geringe electronenconcentratie bezitten en buitendien een negatieven katalysator bevatten.

Men zal de passiverende vloeistoffen derhalve vinden onder de oxydatie-middelen.

15. Periodische passiviteit.

Wanneer wij ijzer anodisch polariseeren in een oplossing van FeSO_4 , en daarop een kleine hoeveelheid FeCl_2 toevoegen, dan wordt de katalytische invloed, door de Cl^- -ionen uitgeoefend, zichtbaar door een daling van den positieven potentiaalsprong, en indien men doorgaat met het toevoegen van FeCl_2 , treedt op een gegeven moment een vrij snelle en sterke daling van den potentiaalsprong op, zoodat dan het ijzer uit den passieven toestand in den actieven toestand is overgegaan.

Het is duidelijk, dat bij een bepaalde oplossingsnelheid, die hier bepaald wordt door de stroomdichtheid, een Cl^- -ionen-concentratie te vinden moet zijn, waarbij op een bepaald oogenblik de kans, dat het ijzer passief blijft even groot is als die, dat het actief wordt. Stel nu dat de overgang passief-actief optreedt, wat zal er dan gebeuren? Om deze vraag te beantwoorden moet men bedenken, dat terwijl de ijzer-

anode in den passieven toestand uiterst weinig in oplossing gaat, het ijzer, thans actief geworden, in sterke mate en bijna uitsluitend in den vorm van ferro ionen in oplossing zal worden gezonden. Ten gevolge hiervan zal het kontakt van de Cl' -ionen met het ijzer-oppervlak *verminderen*, en het ijzer zal daardoor weer in den passieven toestand worden overgevoerd.

In den passieven toestand lost het ijzer, zooals is gezegd, zéér weinig op, en de processen, die thans aan de anode plaats grijpen, bestaan *ten eerste* uit de ontlading van de SO_4 -ionen, met de daarop volgende O_2 -ontwikkeling, en *ten tweede* uit een concentratie-vergrooting der Cl' -ionen. Door dit laatste proces zal dan weer op een gegeven moment activeering intreden enz. Dit vermoeden werd volkomen bevestigd.

Bij een bepaalde Cl' -ionenconcentratie is de stroomdichtheid zóó te kiezen dat de tijd, gedurende welken de meest passieve toestand heerscht, ongeveer even lang is als die, gedurende welken de meest actieve toestand bestaat.

Wordt de stroomdichtheid iets vergroot, dan blijft de passieve toestand langer bestaan dan de actieve.

De schommelingen in den potentiaalsprong zijn zéér groot, de maxima en minima liggen n.l. 1.74 Volt. uit elkaar, en de duur der periodes bedraagt 6.54 resp. 5.8 seconden.

Vóór ons zijn reeds door andere waarnemers periodieke schommelingen in den potentiaalsprong, anode-electrolyt, waargenomen, doch deze schommelingen waren veel kleineren veel minder regelmatig. Zoo kreeg ADLER periodische schommelingen door aan den achterkant van den ijzerwand, waarvan een deel als anode fungeerde, waterstof te ontwikkelen (zie fig. 6, blz. 872, 873).

16. Kathodische passiviteit.

Ik wil deze bespreking over het eigenaardige electro-chemische gedrag van het ijzer niet eindigen, voor melding te hebben gemaakt van een ander interessant verschijnsel, dat door een leerling van FOERSTER, den Heer VON ESCHER, is waargenomen en door FOERSTER uitvoerig is besproken ¹⁾.

VON ESCHER nam waar, dat, wanneer men een 0.01 N zure oplossing van $\text{FeSO}_4 + \text{ZnSO}_4$, waarin op 9 gr. aeq. Fe, 1 gr. aeq. Zn voorkomt bij 75° electrolyseert, de kathodische polarisatie zéér gering is zolang

¹⁾ Zeitschr. f. Elektrochem. 22, 85 (1916).

de stroomdichtheid onder 5 Milli. Amp./cm². blijft. Onder deze omstandigheden bleek het afgescheiden metaal voor $\pm 90\%$ uit Fe te bestaan.

Vergroot men de stroomdichtheid, dan treedt vrij plotseling een vergrooting der polarisatie op, en bij een stroomdichtheid van 10 Milli. Amp./cm². bestaat het afgescheiden metaal slechts voor $\pm 40\%$ uit Fe.

Bij een stroomdichtheid van 20 Milli. Amp./cm². is de samenstelling weer sterk veranderd en het neergeslagen metaal-mengsel bestaat uit 21.5% Fe en 78.5% Zn; verhoogt men de stroomdichtheid nu nog meer, dan blijkt echter, dat de samenstelling van het afgescheiden metaal practisch niet meer verandert. Stelt men deze resultaten grafisch voor, dan krijgt men Fig. 7.

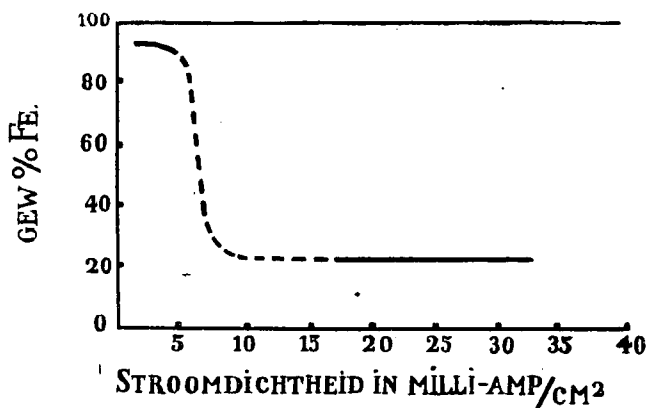


Fig. 7.

De potentiaal-sprong aan de kathode ondergaat hierbij tevens een merkwaardige verandering, zooals in Fig. 8 is aangegeven.

Wanneer de stroomdichtheid van 5 Milli. Amp./cm². op 10 Milli. Amp./cm². wordt gebracht, wordt de potentiaal-sprong, aan de kathode, vrij plotseling veel sterker negatief en er treedt dus een sterke kathodische polarisatie op.

De grootte van de stroomdichtheid, waarbij de polarisatie genoemde sterke stijging ondergaat hangt af van den zuurgraad en van het zinkgehalte van de oplossing.

FOERSTER leidde uit het hier besproken verschijnsel reeds af, dat kleine hoeveelheden zink in het neergeslagen metaal de ijzerafscheiding sterk vertragen, evenals kleine hoeveelheden zuur dit doen. En daar hier de kathodische polarisatie met de stroomdichtheid op een dergelijke

wijze verandert, als de anodische, spreekt FOERSTER hier van het optreden eener *kathodische passiviteit*.

Om dit verschijnsel in het licht van onze beschouwingen nader te bezien, moeten wij beginnen met de kathodische polarisatie van Fe in FeSO_4 wat uitvoeriger te bespreken dan tot hier het geval was.

Aan de kathode worden electronen toegevoerd en een gevolg

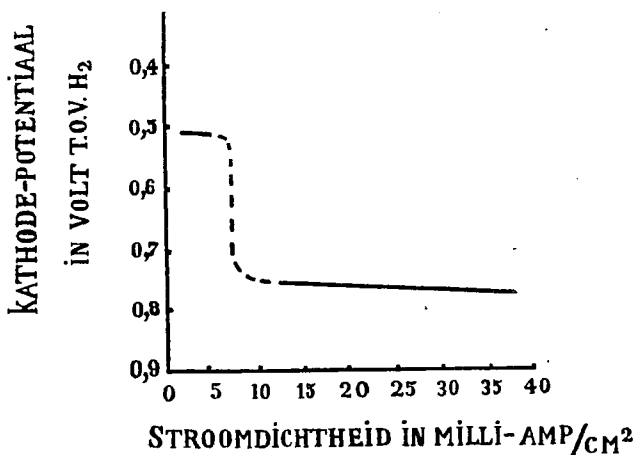


Fig. 8.

hiervan is, dat ijzer-ionen uit de oplossing op de kathode neerslaan. De koëxisterende electrolyt bevat bijna uitsluitend ferro-ionen; toch zullen er, zooals reeds vroeger werd aangetoond, niet alleen ferro-ionen, maar daarnaast ook ferri-ionen neerslaan en wel in een verhouding, die, wat ferro- en ferri-ionen betreft, overeenkomt met een samenstelling, liggende tusschen die van den electrolyt en die van de koëxisterende metaal-phase.

Daardoor is het dan ook mogelijk, dat bij vertraging van de innerlijke evenwichts-instelling het afgescheiden metaal steeds rijker aan ferro-ijzer wordt.

Om het vraagstuk zoo eenvoudig mogelijk te houden, zullen wij een oogenblik aannemen, alleen met ferro-ionen te maken te hebben.

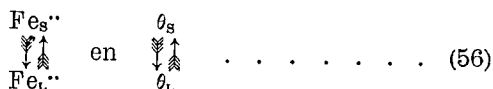
Op de kathode, waaraan electronen worden toegevoegd, zullen zich dus ferro-ionen afzetten. Om unair ijzer, d.w.z. ijzer in innerlijk evenwicht, te krijgen zal daarop de reactie



moeten plaats grijpen, totdat het innerlijk evenwicht is ingetreden. Zoolang de concentratie aan ferro-ionen en aan electronen te groot is,

zal, zooals reeds werd aangetoond, de potentiaalsprong te negatief zijn en derhalve kathodische polarisatie optreden.

Zooals NERNST voor heterogene evenwichten in 't algemeen heeft aangenomen, kunnen wij ook hier verwachten, dat de heterogene evenwichten:



zich in den grenslaag met zéér groote snelheid instellen, en daar een verandering van den potentiaalsprong door een verandering in de concentratie in de grenslaag, als gevolg van de kleine diffusiesnelheid, bij de hier waargenomen groote effecten geheel te verwaarloozen is, zal de grootte van de kathodische polarisatie geheel afhangen, 1^o. van de snelheid, waarmede de reactie (55) verloopt, en 2^o. van de snelheid waarmede de electronen worden toegevoerd, of m.a.w. van de stroomdichtheid. Is de snelheid van den electronentoevoer groter dan de snelheid van reactie (55), dan treedt polarisatie op.

Nu is de snelheid van deze reactie, ook wanneer ijzer in kontakt is met een FeSO₄-oplossing, blijkbaar niet groot en buitendien wordt zij nog vertraagd door de waterstof, die zich eerst in ionenvorm in den electrolyt aan het ijzeroppervlak ophoopt, en later, wanneer de afscheidingsspanning van de waterstof is bereikt, grootendeels gasvormig zal ontwijken, en voor een zéér klein deel in het afgescheiden metaal zal oplossen.

In dezen laatsten vorm schijnt de waterstof de innerlijke evenwichtsinstelling wel het meest te vertragen, evenals dit bij de zuurstof het geval schijnt te zijn.

Dit verklaart ook het door FOERSTER waargenomen verschijnsel, dat de kathodische polarisatie groter wordt naarmate aan den electrolyt meer zuur wordt toegevoegd. ¹⁾

Nu is blijkbaar de vertragende werking van zink op de hierboven genoemde homogene reactie nog groter dan die van de waterstof, en daaraan is het toe te schrijven, dat, wanneer men aan de oplossing van ferro-sulfaat een kleine hoeveelheid zink-sulfaat toevoegt, de kathodische polarisatie van het ijzer reeds bij een kleine stroomdichtheid zóó groot wordt, dat de potentiaal-sprong de afscheidingspanning van het zink bereikt.

Wordt met het ijzer ook zink afgescheiden, dan neemt de verstoring

¹⁾ l. c.

steeds grootere afmetingen aan en bereikt spoedig haar maximum-waarde.

Het is duidelijk, dat ook deze proeven van von ESCHER een belangrijke steun leveren voor de hier gegeven beschouwingen.

Amsterdam, Lab. voor algem. en anorg. chemie der Universiteit
6 Juli 1917.

Boekaankondiging.

Englands Handelskrieg und die chemische Industrie von Prof. Dr. A. HESSE und Prof. Dr. H. GROSSMANN. Neue Folge: England, Frankreich, Amerika. Stuttgart, Verlag von FERDINAND ENKE, 1917, 344 blz., 11 Mark geheftet.

Nu in de pers der landen van de Entente en ook in sommige, op de hartstochten der menigte speculeerende, organen der Nederlandsche pers over de Duitschers veelal gesproken wordt als over „Hunnen” en „Barbaren”, wier beschaving een schijn zou zijn, waarmee hunne wezenlijke ruwheid en barbaarsheid als met een, bij het uitbreken van den oorlog afgerukt, kleed zou zijn omhangen, nu deed het schrijver dezes, die ook wel degelijk de gebreken van onze oostelijke naburen ziet, (welk mensch of welke regeering is er overigens zonder gebreken) toch goed, dat door Engelschen en Franschen van onvervalschten bloede en van onverdacht vaderlandslievende gezindheid, eens openlijk en klaar werd gezegd, hoe ontzettend veel de beschaafde wereld toch aan de Duitsche geestkracht heeft te danken. En de eenstemmigheid, waarmee een CROOKES, een PERKIN en een RUNCIMAN in Engeland naast een HALLER, een LE CHATELIER en een CAMBON in Frankrijk, eenerzijds verklaren dat de Duitsche vlijt en werkkraft de wereld zouden hebben veroverd, indien niet de oorlog ware uitgebroken, dat deze ook na den oorlog alleen kunnen worden geneutraliseerd, indien Duitschland wordt overwonnen om op het gebied van den wereldhandel blijvend te worden getemd en geremd, en hunne openhartige verzekering anderzijds, dat het gewone en het wetenschappelijke onderwijs in Duitschland veel en veel hooger staan dan in hunne eigen landen, dat de sociale wetgeving er beter, de arbeidstoestanden er dragelijker en meer geregeld en het alcoholgebruik er veel geringer is, zoodat resultaten als de Duitschers deze verkregen en welke men ook gewenscht acht voor het eigen volk, slechts dan zijn te verkrijgen, indien dezelfde werkwijzen en middelen worden gebruikt als in Duitschland, dat alles doet ons onwillekeurig denken aan de fabel van de vos en de druiven, waarin de vos naar buiten van de ongewenschte zuurheid spreekt, hoewel hij bij zich zelf toch denkt: „Had ik ze maar.”

Als voorbeeld een aanhaling uit de voordracht van VICTOR CAMBON:
„Wij moeten, hoe moeilijk dit ook met onze eigenliefde in overeenstem-

ming is te brengen, van dezelfde principes uitgaan, welke Duitschland het best in de industrie heeft weten in te voeren om daarmee macht en rijkdom te verkrijgen en wij moeten die valsche schaamte, zijn voorbeeld te volgen, eens voor altijd opgeven."

Het boek bevat in het geheel 24 in het Duitsch vertaalde opstellen of redevoeringen, gedurende den oorlog geschreven of uitgesproken, waarvan 6 (67 bladz.) van Engelschen, 10 (140 bladz.) van Franschen en 7 (58 bladz.) van Amerikaanschen oorsprong.

Allen, die belang hebben bij of de bevordering beoogen van de Nederlandsche chemische nijverheid, zij de lezing ervan aanbevolen. .B. W.

Personalia, vacatures, industriële mededeelingen, enz.

Bij Kon. besl. van 10 Sept. is benoemd tot gewoon hoogleeraar in de afdeeling der scheikundige technologie aan de Technische Hoogeschool te Delft, om onderwijs te geven in de analytische scheikunde en de scheikunde der bouwstoffen, dr. F. E. C. SCHEFFER, leeraar aan eene openbare hogere burgerschool met 5-jarigen cursus te Amsterdam.

Aan het laboratorium voor toegepaste scheikunde van den buitengewoon hoogleeraar Dr. G. HONDIUS BOLDINGH aan de Universiteit van Amsterdam, is voor het studiejaar 1917/18 benoemd tot assistente Mejuffrouw C. J. HOOGAKKER, en tot 2e assistente Mejuffrouw H. Fey aldaar.

De gemeenteraad van Gouda heeft benoemd tot leeraar in de scheikunde en tot tijdelijk leeraar in de natuurlijke historie aan het gymnasium aldaar Dr. J. MILIKAN, benoemd leeraar in de scheikunde aan de R. H. B. S. aldaar, thans te Leiden.

De gemeenteraad van Amsterdam heeft benoemd tot leeraar in de scheikunde aan de Ie H. B. S. met 5-jarigen cursus Dr. J. MAARSE, thans tijdelijk als zoodanig werkzaam en tot tijdelijk leeraar in de scheikunde aan de 3e hogere burgerschool met 5-jarigen cursus den heer C. A. LOBRY VAN TROOSTENBURG DE BRUYN, chem. docts.

Voor het tijdvak van 1 October 1917 tot 1 October 1918 is wederom benoemd tot leeraar aan de Rijkslandbouwwinterschool te Dordrecht Dr. H. RAKEN RZN., aldaar.

Te rekenen van 1 Augustus is, op zijn verzoek, eervol ontslag verleend aan Dr. R. T. A. MEES, als assistent bij de anorganische chemie aan de rijksuniversiteit te Groningen.

Burgemeester en Wethouders van Haarlem roepen gegadigden op voor de betrekking van assistent-scheikundige bij den gemeentelijken keuringsdienst van voedingsmiddelen enz. Jaarwedde f 1500.—. Verzoekschriften (op zegel) in te zenden vóór of op 15 September 1917 aan den Burgemeester.

Aan de Gemeentegasfabrieken te 's-Gravenhage is zoo spoedig mogelijk te vervullen de betrekking van scheikundig ingenieur, waaraan een jaarwedde verbonden is van f 2500—f 3500. Voor deze betrekking komen in aanmerking scheikundige ingenieurs met eenige ervaring in het gasbedrijf. Gegadigden worden verzocht zich per gezegeld adres te wenden tot Burgemeester en Wethouders van 's-Gravenhage, uiterlijk vóór 20 September a. s.

Bij den Provincialen Keuringsdienst in Drente wordt gevraagd een eerste assistent. Jaarwedde f 1800.—. Acadmische vorming vereischt. Kennis van bacteriologie strekt tot aanbeveling. Stukken en aanbevelingen vóór 22 September 1917 te zenden aan den Voorzitter van Gedeputeerde Staten te Assen. Inlichtingen te verkrijgen bij den Directeur van den Provincialen Keuringsdienst Dr. A. MULDER, te Assen.

In „Teysmannia“ (jaarg. 28, afl. 3) is opgenomen een voordracht, door Dr. E. C. J. MOHR gehouden voor de leerlingen der Bestuurschool te Weltevreden over het ontstaan en de eigenschappen van den bouwgrond, inzonderheid op Java.

Ter herdenking van het vijftigjarig bestaan van de Vereeniging van leeraren bij het Middelbaar Onderwijs, is een feestnummer verschenen, als bijvoegsel van het Weekblad voor gymnasiaal en middelbaar onderwijs van 28 Augustus. Het is o. a. versierd met een aantal portretten.

Het Pharm. Weekbl. van 1 Sept. trekt te velde tegen het gebruik van het woord „Chemiker“ voor scheikundige. Dit zij onder de aandacht onzer lezers gebracht, ten einde hen op te wekken, het gebruik van dit niet-hollandsche woord tegen te gaan.

In het Jaarverslag der Nederlandsche Vereeniging van Tentoonstellings-bellangen treden behalve de gewone inlichtingendienst omtrent Tentoonstellingen, Jaarmarkten, Monsterkamers, Handelspaleis enz. de volgende punten naar voren. In samenwerking met de Maatschappij van Nijverheid en de Vereeniging „Nederlandsch Fabrikaat“ werd opgericht de „Vereeniging tot het houden van Jaarbeurzen in Nederland“. Op de Jaarbeurs te Utrecht was de Vereeniging vertegenwoordigd om propaganda te maken voor hare plannen tot vestiging van Monsterkamers van Nederlandsche Nijverheids-producten in het buitenland. Zij heeft als eerste dezer instellingen onlangs geopend het „Commercial Museum of the Netherlands“ te San-Francisco en verricht voortdurend voorbereidend werk voor de vestiging van deze instellingen in andere plaatsen na den oorlog. Voor de Jaarmarkt te Lyon verleende zij aan fabrikanten hare bemiddeling voor de expeditie en het vervoer hunner goederen. Teneinde eene Nederlandsche Inzending aan de Algemeene Nederlandsch-Indische Tentoonstelling te Soerabaya 1919 voor te bereiden, werd op haar initiatief eene Commissie gevormd.

Omtrent twee ondernemingen, welke zich hier te lande de vestiging van Permanente Monsterkamers ten doel stellen, verzamelde zij gegevens, n.l. de N. V. Nederlandsche Maatschappij „Het Internationaal Handelspaleis“ te Amsterdam, waaromtrent zij door eenen accountant een rapport liet opmaken, welk rapport voor belangstellenden ter inzage ligt op haar Bureau en op het Bureau van de Kamer van Koophandel te Rotterdam, terwijl zij omtrent „Het Internationaal Export Syndicaat“, directeur W. N. J. MEESTER, Laanweg 51, Amsterdam, eveneens uitgebreide inlichtingen op aanvraag verstrekt. Het ligt in het voornemen van het Bestuur op dezelfde wijze te handelen indien nieuwe ondernemingen van dien aard hier te lande of elders mochten verrijzen.

Ingevolge art. 3 van hare Statuten behoort het tot de taak der Vereeniging te waarschuwen tegen deelneming aan tentoonstellingen, waarvan redelijkerwijze vermoed kan worden, dat het nut (voor de inzenders) niet in overeenstemming zal wezen met de kosten. Een dergelijke waarschuwing kan gegadigden uit den aard der zaak het best verstrekt worden door het samenbrengen van gegevens, waaruit ieder hunner zelf zich een juist denkbeeld kan vormen van den financieelen opzet der onderneming, en derhalve beoordeelen, of deelneming daaraan al of niet wenschelijk schijnt.

De Vereeniging houdt steeds bij al hare werkzaamheden, voornamelijk ook voor wat betreft de vestiging van Monsterkamers in het buitenland, voeling met de Afdeeling Handel van het Ministerie van Landbouw, Nijverheid en Handel en met verschillende nationale vereenigingen, zooals

de Maatschappij van Nijverheid, de Vereeniging „Nederlandsch Fabrikaat”, de „Vereeniging tot verbreiding van kennis over Nederland in den vreemde” enz.

Aan het eind van haar verslag spreekt zij den wensch uit, dat de nijverheid haar krachtig zal steunen, aangezien dit voor het weislagen harer plannen een eerste vereischte is. Elke firma of persoon, die bij het tentoonstellingswezen belang heeft of kan hebben, behoort als lid der Vereeniging toe te treden. Het lidmaatschap bedraagt f 5.— per jaar en f 5.— intrede. Voor het geven van nadere inlichtingen, houdt zich aanbevolen „het Secretariaat der Nederlandsche Vereeniging voor Tentoonstellingsbelangen”, Lange Voorhout 45, Den Haag.

In de Staatscourant is opgenomen het Kon. besluit in zake „entrepôt tot fabrieken van chemische producten”. Het luidt als volgt:

Artikel 1. Onze Minister van Financiën wordt gemachtigd, fabrieken van chemische producten, welke voldoen aan door hem te stellen eischen betreffende de ligging, inrichting en afscheiding van andere perceelen, behalve voor de toepassing der wetten van 28 April 1916 (Staatsblad no. 175) en van 14 December 1916 (Staatsblad no. 530), als algemeen entrepôt toe te laten.

De hierbovenbedoelde machtiging heeft mede betrekking op de bij die fabrieken behorende erven en de daarop geplaatste gebouwen.

Artikel 2. Tijdelijke opslag van goederen op den voet van het tweede en zesde hoofdstuk van het Koninklijk besluit van 26 Maart 1872 (Staatsblad no. 19), laatstelijk gewijzigd bij Ons besluit van 18 December 1916 (Staatsblad no. 559) is in de hierbedoelde entrepôts niet geoorloofd.

Indien het entrepôt niet is gevestigd op een ingevolge artikel 1 van vorenbedoeld besluit van 26 Maart 1872 aangewezen losplaats, kunnen goederen, bestemd, om in dat entrepôt te worden opgeslagen, daarheen niettemin op den voet van het derde hoofdstuk van dat besluit met volglĳst worden doorgezonden; aanzuivering van de volglĳsten, anders dan door opslag der daarin vermelde goederen in het entrepôt, kan enkel geschieden met machtiging van den inspecteur der invoerrechten en accijnzen, in wiens dienstkring het entrepôt is gelegen.

Artikel 3. Onze Minister van Financiën kan toelaten, dat goederen uit het vrije verkeer in het entrepôt worden ingeslagen. Daarbij kan teruggaaf van accijns worden verleend, als bij uitvoer naar het buitenland.

Artikel 4. Het verpakken, sorteeren, bewerken en verwerken van de ingeslagen goederen is geoorloofd, dit laatste behalve voor zooveel betreft het daaruit vervaardigen van accijnsgoederen, anders dan als bijproduct eener bewerking. Of eene zelfstandigheid al dan niet als een bijproduct is te beschouwen, wordt zoo noodig door Onzen Minister van Financiën beslist.

Artikel 5. Alle in het entrepôt ingeslagen of vervaardigde goederen worden als buitenlandsche goederen aangemerkt. De eerste twee leden van artikel 11 van het Koninklijk besluit van 7 November 1876 (Staatsblad no. 193), laatstelijk gewijzigd bij Ons besluit van 30 Juni 1916 (Staatsblad no. 316), zijn van toepassing op alle goederen, die uit het entrepôt worden uitgeslagen, onverschillig, of al of niet de emballage is veranderd of de fusten zijn aangevuld.

Van het gedestilleerd, bedoeld bij artikel 2, § 3, der wet van 1 Mei 1863 (Staatsblad no. 47), worden de accijns en het invoerrecht naar de werkelijke sterkte berekend, mits het wordt uitgeslagen in hoeveelheden van ten minste 5 liter.

Artikel 6. Uitslag van goederen is slechts toegestaan met documenten, verkregen na aangifte op den voet van artikel 120 der Algemeene Wet van 26 Augustus 1822 (Staatsblad no. 38). Bij uitslag anders dan met betaling van invoerrecht of accijns of met vrij paspoort, wordt zekerheid gesteld ten bedrage van vijf gulden voor ieder kilogram bruto-gewicht van de goederen, gedeelten van een kilogram voor een geheel genomen. Komt echter dit bedrag den ontvanger, ten wiens kantore het document tot uitslag wordt gelicht, niet voldoende voor, dan kan hij het bedrag der rechten en accijnzen, welke van de goederen bij aangifte tot invoer verschuldigd zouden zijn, in overleg met den entrepositaris, desnoods bij

benadering bepalen. De ontvanger stelt aantekening van het aldus bepaalde bedrag op de aangifte, welke aantekening door den belanghebbende voor gezien wordt geteekend en tot maatstaf strekt van de in deze gevallen geldende zekerheid. Deze zekerheid wordt ingevorderd voor de goederen, waarvoor het document niet binnen den voorgeschreven termijn gezuiverd ten kantore der afgifte is terugontvangen.

Artikel 7. Wegens het door ambtenaren der invoerrechten en accijnzen te houden toezicht wordt een bedrag geheven, dat door Onzen Minister van Financiën voor elk volgens dit besluit toegelaten entrepôt afzonderlijk wordt vastgesteld. Dat bedrag wordt zoodanig geregeld, dat het de werkelijke kosten van toezicht zooveel mogelijk nabij komt.

Artikel 8. Onze Minister van Financiën is ten allen tijde bevoegd, ten opzichte van een door hem ingevolge de bepalingen van dit besluit toegelaten entrepôt, aanvullende voorschriften te geven.

Hij is mede bevoegd, bij een met redenen omkleed besluit, verderen inslag in het entrepôt te verbieden, bijaldien van misbruiken blijkt, of wanneer bij herhaling niet wordt voldaan aan de krachtens het eerste lid van dit artikel door hem gegeven voorschriften.

Is winning van brongas op groote schaal gewenscht? De schaarschte aan steenkool en het gebrek aan petroleum heeft in verschillende kringen de vraag doen rijzen, of het wenschelijk zou zijn op aanzienlijk grooter schaal dan tot dusver voor verlichting gebruik te maken van brongas, hetwelk in de polders van Noord- en Zuid-Holland pleegt voor te komen en aldaar ook reeds thans voor verlichting en verwarmingsdoeleinden wordt gebezigd. Elk middel toch, dat tot kolenbesparing zou kunnen leiden, behoort, meent men, in deze tijden te worden aangegrepen.

Met het oog op de belangstelling, die het natuurlijke brongas thans ondervindt, schijnt het niet ondienstig daaromtrent, evenals omtrent het gebruik ervan, een en ander mede te deelen.

Ofschoon omtrent de herkomst van brongas geen positieve verklaringen door de wetenschap zijn afgelegd, zijn nagenoeg alle geleerden het er over eens, dat het ontstaat door de vergassing van zich op groote diepten bevindende veenlagen. Het feit, dat in ons land dit gas alleen is aange troffen, waar veen den ondergrond van den bodem vormt, pleit voor deze hypothese. Het merkwaardige is hierbij, dat men het gas alleen te voorschijn heeft kunnen brengen op die plaatsen, waar de veenlagen van de bovenliggende aardlagen door eene laag zware klei zijn gescheiden. Deze kleilaag heeft bij de natuurlijke gasvorming de functie van gashouder vervuld, waaronder het in den loop van eeuwen gevormde gas kan worden bewaard. Slechts door eene aardstoring of boringen kon het gas gelegenheid verkrijgen in opwaartsche richting te ontwijken.

Hoewel de aanwezigheid van brongas sedert lang bekend is, heeft het echter eerst sedert 1895 in ons land op uitgebreide schaal praktische toepassing gevonden. In dat jaar ontstond bij een in de nabijheid van Purmerend geslagen nortonput eene hevige ontploffing, doordat spelende jongens de met het opborrelende water medegevoerde gasbellen aanstaken. Dit ongeval, waarbij een dier jongens hevig verwond werd, is aanleiding geworden tot het opvangen van het gas en het gebruik maken ervan tot verlichting en verwarming.

Sedert is op tal van boerderijen in Noord-Holland en Zuid-Holland en op eene enkele plaats in Friesland het gas met succes voor het hier aangegeven doel toegepast. In de laatste jaren scheen de belangstelling voor dit natuurlijk brongas merkbaar verflauwd, totdat thans — als gezegd — de kolennoed er weer de aandacht op doet vestigen.

Het gas bestaat in hoofdzaak uit methaan. Het bevat voorts een weinig koolzuur en verder stikstof. Het is zeer zwak lichtgevend, doch voor verlichting met behulp van gloeikousjes zeer geschikt. Voor directe verlichting is toevoeging van koolstof door middel van carburatie noodzakelijk.¹⁾

1) Voor de analyses van hier te lande gevonden brongas zie: W. P. JORISSEN, Chem. Weekbl. 3, 764 (1906), waar ook de literatuur wordt vermeld.

De ondervinding heeft aangetoond, dat het natuurlijke brongas niet in onbepaalde hoeveelheid in den bodem ter beschikking is. Men kwam namelijk al spoedig tot de ervaring, dat de aanboring van nieuwe bronnen in de nabijheid van bestaande installaties slechts matige resultaten opleverde. Zelfs moest men op groote boerderijen, waar veel gas verbruikt werd, allengs op verschillende plaatsen nieuwe aanboringen tot stand brengen, om den gashouder voldoende gevuld te krijgen. De ter beschikking komende hoeveelheid gas schijnt bovendien in belangrijke mate afhankelijk van de ligging van het bodemniveau. Op de grootste diepte is de stijging het sterkst, evenals in de onmiddellijke nabijheid der zee. Daar ook de barometerstand invloed op de toestroomingssnelheid van het gas uitoefent, heeft men in deze omstandigheden eene bevestiging gezien van de meening, dat het gas zich als het ware in een natuurlijke gashouder bevindt, die echter niet zonder bezwaar en stellig niet op groote schaal kan worden aangesproken, zonder dat deze natuurlijke gashouder zeer sterk zakt.

De winning van het gas toch kan slechts plaats vinden door het van het bronwater, waarin het zich bevindt, af te scheiden. Teneinde die afscheiding te bevorderen, wordt het uit de bron of put opgestegen water over fijne verdeelinrichtingen geleid, opdat het gas gemakkelijker gelegenheid bekomt daaruit te ontwijken. De uit het water vrijkomende hoeveelheid gas varieert van 2-6 pCt. hoogstens. In enkele gunstige gevallen is een hooger percentage, zelfs 18 pCt. gas gewonnen. Dit zijn echter uitzonderingsgevallen gebleven.

Wanneer men aanneemt, dat op eene kleine boerderij al spoedig 2 M3. gas per dag verbruikt zal worden, zal men dus per dag reeds minstens het twintigvoud aan water aan den bodem moeten onttrekken, in vele gevallen zelfs aanzienlijk meer. Dit water is noch voor menscheijk, noch voor dierlijk gebruik geschikt; men dient het dus zoodanig te doen wegvloeiën, dat het slootwater, waaruit het vee moet drinken, daarmee niet kan worden verontreinigd. Uiteraard vormt ook dit feit een bezwaar tegen het maken van installaties voor brongas op ruime schaal.

Ook verlieze men niet uit het oog, dat in de laag gelegen polders het water weer moet uitgemalen worden, wat natuurlijk kolen vereischt. Wat aan de eene zijde is gewonnen, gaat dus weer aan de andere zijde teloor.

Van veel grooter beteekenis is echter, dat niet op willekeurige plaatsen naar believen gas aan den bodem kan worden onttrokken; immers de daarmee gepaard gaande enorme wateronttrekking levert het groote gevaar voor bodemverzakking met zich. 1) Ging men inderdaad tot eene krachtige exploitatie van den in den bodem aanwezigen voorraad gas over, dan zou men eene snelle daling van het maaiveld in de hand werken. Hierdoor zou de zeer ingewikkelde waterstaatstoestand van ons polderland ernstig benadeeld worden; in elk geval staat men voor allerlei verrassingen en mogelijkheden, die tot groote omzichtigheid nopen. Zoo is het een feit, dat op verschillende plaatsen in Noord-Holland, waar de natuurlijke gas-exploitatie het meeste toepassing gevonden heeft, hier en daar op onverklaarbare wijze gaten in den bodem ontstaan zijn, die schier niet te dempen waren en tenslotte door drijfzand (takkenbossen enz.) zijn gedicht. Ook de langen tijd onverklaarde langzame bodemverlaging van verschillende polders begint men thans aan de vermindering van de gashoudende waterlaag in den ondergrond toe te schrijven. Het is nl. niet te ontkennen, dat op verschillende bekende plaatsen het gas langen tijd gelegenheid heeft gehad ongebruikt te ontwijken; gaat de techniek deze natuurlijke langzame gas-onttrekking zeer sterk bevorderen, dan zal de langzame bodem-verlaging belangrijk toenemen; immers de loop van het grondwater blijkt niet in staat de onttrokken hoeveelheid water even snel en in dezelfde mate aan te vullen.

In elk geval schijnt de praktijk voldoende geleerd te hebben, dat men maar niet het brongas op groote schaal in ons land exploiteeren kan zonder andere gevaren in de hand te werken, terwijl de exploitatie voor bepaalde centra zelfs tot geen resultaten zou leiden. Voor op niet te korten afstand

1) De Ingenieur, Mei 1906 (No. 9).

van elkaar liggende plaatsen kan — wanneer de bodemformatie daarop is ingericht — de gaswinning goede uitkomsten opleveren. Men mag aannemen, dat het eigenbelang der bewoners hen ertoe drijven zal in die streken, waar het brongas wordt gevonden, dit voor verlichting en verwarming te gebruiken. Het is echter om de hiervoren uiteengezette redenen weinig aanbevelenswaard de practische toepassing nog meer in de hand te werken dan reeds in ons platteland normaal geschiedt, waar men voldoende van de voordeelen van het brongas op de hoogte is. Bovendien levert de momenteele buitengewone prijsstijging der metalen en het gebrek aan ijzer een bezwaar op, om den aanmaak der noodige toestellen buitengewoon te gaan forceeren.

Een verder bezwaar tegen exploitatie van brongas op groote schaal is, dat het onder te weinig natuurlijke druk staat, zoodat de stijgkracht onvoldoende is om het gas tot de bewoonde aardoppervlakte te doen geraken. Het moet dientengevolge worden opgepompt, hetgeen dus opoffering van arbeidsvermogen beteekent.

Bij de natuurlijke broninstallaties ontmoet men voorts het bezwaar, dat de gaswinning niet geregeld geschiedt. Men moet dus over grootere gashouders beschikken dan strikt genomen noodig zijn, waardoor de kosten belangrijk stijgen.

Veilig mag men bijgevolg aannemen, dat er geen buitengewone aanleiding bestaat nog meer aandacht aan het brongas te wijden dan reeds geschied is. Het is voor toepassing op groote schaal in ons land niet geschikt en men zal dus bij propageering der toepassing geen buitengewone brandstofbesparing in de hand werken.

Niet ondienstig schijnt het nog te vermelden, dat het natuurlijk brongas voor het grootste deel uit methaan bestaat (80—90 pCt.), waardoor het ontploffingsgevaar zeer groot is. Herhaaldelijk zijn dan ook ongevallen bij onvoorzichtig gebruik der toestellen voorgekomen. Bij zeer sterke toeneming van het aantal der installaties wordt dientengevolge ook de kans op ongevallen vergroot. Ook dit is een reden om niet tot exploitatie van brongas op groote schaal over te gaan. („Handelsberichten”).

Vraag en aanbod (Gratis).

[Bij alle aanvragen en aanbiedingen — zoowel aan het Bureau voor Handelsinlichtingen als aan den Redacteur — behoort een postzegel voor antwoord of doorzending te worden ingesloten.]

Te koop gevraagd 1):

afval van zwavelzuur en salpeter-
zuur †
boorzuur (N. O. T.-vrij) †
benzol †
borax †
bijtende soda (76—77 %) †
bruinkool †
bruinkoolteer †
calciumcarbide †
carnaubawas †
campêchehoutextract †
chromijzersteen †
chloorcalcium †
foezelolie †
galluszuur †
gasolie (voor motoren) †
graphiet †
houtteer †
iridium †
Japan-was †

lijm (watervaste voor drijfriemen) †
montaanwas †
moutextract (Ned. Fabr.) †
papaverolie †
paraffine †
platina, zie adv.
salmiak †
salpeterzuur (zuiver) †
schellakwas †
sel de soude (98 %) †
tannine †
teer (bruin en zwart) †
terpentijn †
terpentijn (Venetiaansche) †
tetrachloorkoolstof †
toluol †
trichlooraethyleen †
waschmout †
zwavelkoolstof †
zwavelnatrium †

1) Bij aanbieding moet de herkomst van het artikel worden vermeld.

Te koop aangeboden:

aluin (gemalen)
 amylacetaat †
 aniline-kleurstoffen †
 antichloor †
 asfaltlak †
 bariumcarbonaat †
 bezinsel van lijnolie, gekookt met
 loodmenie †
 cadmiumsulfide †
 calciumcarbonaat †
 calciumphosphaat †
 carbolzuur (zuiver) †
 ceriumoxyde †
 chemicaliën voor chemische, me-
 dische en technische doeleinden,
 zie adv.
 citroenzuur †
 cremor tartari †
 geel bloedloogzout †

kaliumsalpeter (zuiver) †
 kaoline †
 kopersulfaat †
 krijt (geslipt) †
 kwik †
 loodcarbonaat (zuiver) †
 loodsulfaat †
 naphthaline (schubben) †
 natriumbisulfaat †
 platina, zie adv.
 robentraan †
 salpeterzuur, zie adv.
 tannalbumine †
 veldspaat †
 wijnsteenzuur †
 zeephout †
 zoutzuur, zie adv.
 zwavelzuur, zie adv.

De met † gemerkte stoffen aan te bieden aan of aan te vragen bij het Bureau voor Handelsinlichtingen, Oudebrugsteeg 16, Amsterdam (Dir. O. KAMERLINGH ONNES).

 Zie verder het register der producten onzer chemische fabrieken in Chem. Jaarb. 1915—16 en ook de advertenties in deze aflevering en de vorige.

Ingekomen verhandeling.

A. VÜRTHEIM, Het verwerken van perchloraatresten verkregen bij de kalibepalingen.

Correspondentie.

V. te Z. Zie ook: J. GEVECKE, Die Elektroanalysen mit Benutzung versilberter Glasschalen anstatt Platinkathoden; Chem. Ztg. 41, 297 (1917), en over Pt-electroden van gering gewicht; F. A. GOOCH and BURDICK, Eng. and Min. 94, 461 (1912).

Gevraagd worden de adressen van zoutzuurfabrieken hier te lande.

Wie bereidt hier te lande vloeibaar zwaveligzuur in voldoende hoeveelheid voor doorgaande aflevering?